PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1/2 — 20. Januar 1942 — Redaktionsschluß für Nr. 3/4 am 1. Februar 1942 — 43. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

S. Flügge und J. Mattauch, Isotopenbericht 1941. S. 1.

H. Scheffers, Zum linearen Effekt des elektrischen Feldes beim Ammoniak-Molekularstrahlversuch. S. 6.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min. für November 1941. S. 10.

M. v. Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Mit Tafel I–IV. S. 11.

G. Hansen, Über den Ort der Fizeauschen Interferenzen bei großem Gangunterschied. S. 15.

H. Schüler und A. Woeldike, Weitere Untersuchungen organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung. Mit Tafel V–VII. S. 17.

J. P. Martinez, Elektromagnetische Größen und Einheiten. Mit einer Bemerkung von A. Sommerfeld. S. 22.

J. Fischer, Über die Angabe von Permeabilitätswerten und die magnetischen Einheiten. Bemerkungen zur Gleichungentechnik. S. 24.

Besprechungen. S. 28.

Nachrichten. S. 32.

ABHANDLUNGEN

Isotopenbericht 1941

Von S. Flügge und J. Mattauch

Auch in diesem Jahre sind keine großen Änderungen gegenüber dem vorjährigen Bericht[1]) zu verzeichnen. Es sollen deshalb auch wieder nur einige Ergänzungen gebracht werden, so daß die Zahlen, die in diesem Bericht vorgelegt werden, zusammen mit denjenigen des Berichts über 1939[2]) den gegenwärtigen Stand wiedergeben. Die Beschränkung auf eine solche bloße Ergänzung scheint uns um so mehr berechtigt, als durch unser gleichzeitig erscheinendes ausführliches Buch[3]) ohnehin eine Tabelle allgemein zugänglich gemacht wird, die nahezu den Stand dieses Berichtes erreicht; nur eine einzige Arbeit, die erst nach Abschluß der letzten Korrekturen dieses Buches erschienen ist (12), konnte darüber hinaus für den vorliegenden Bericht verwertet werden.

1. Kernmassen

Zur Bestimmung der Massen von Atomkernen liegen Beiträge nach den drei möglichen Methoden vor, nämlich durch die Bestimmung der Energietönung von Kernreaktionen, massenspektrographische Dublettmessungen und Bestimmungen oberer Grenzen von β-Spektren. Das benutzte experimentelle Material ist in Tabelle I zusammengestellt unter Angabe der Literaturstellen; es ist die vollständige Liste derjenigen Arbeiten, die über den Bericht des Vorjahres hinausgehen.

Zunächst wurden auf Grund von R 1, R 2 und β 1 die Massen von ^3H und ^3He etwas korrigiert. Da die β-Labilität von ^3H nunmehr sichergestellt und die Zerfallsenergie (β 1) annähernd bekannt ist, wurden die beiden Massen so gegeneinander abgewogen, daß diese Differenz richtig wiedergegeben wird.

Die Massen von ^9B und ^{11}C erfuhren auf Grund der Reaktionen R 3 und R 4 eine kleine Korrektur. ^{13}N wurde unter Zuhilfenahme von R 5 und R 6 neu berechnet; zur Neubestimmung von ^{14}N wurde R 7 und das massenspektrographische Dublett D 1 herangezogen, wodurch sich der Zahlenwert nur geringfügig änderte. ^{15}N verschob sich etwas infolge der Verschiebung der Masse von ^{14}N und der Hinzunahme der Reaktionen R 8 und R 9. R 10 erschien zu unsicher und wurde deshalb nicht zur Massenberechnung herangezogen. Durch die Veränderung der Masse von ^{14}N wird die Differenz zwischen ^{14}C und ^{14}N etwas verringert auf $(0{,}196 \pm 0{,}015)$ MeV, während sich andererseits der experimentelle Wert auf $(0{,}145 \pm 0{,}015)$ MeV erhöht hat (β 2), so daß die Übereinstimmung etwas besser geworden ist. Etwas geändert werden mußte auch der Wert für ^{18}O, der durch die Reaktion $^{18}O\,(p,\,\alpha)\,^{15}N$ bestimmt war und sich infolgedessen mit der Masse von ^{15}N verschiebt.

1) Physik. Zeitschr. **42**, 1, 1941.
2) Physik. Zeitschr. **41**, 1, 1940.
3) „Kernphysikalische Tabellen".

Auch in dem Gebiet um die Masse 30 herum wurden einige Änderungen notwendig. Aus R 12 konnte zum ersten Male ein sicherer Wert für ^{29}Si gewonnen werden, für das bisher nur eine recht alte massenspektrographische Bestimmung existierte. Die sich ergebende Verschiebung ist auch hier nicht groß. Die Masse von ^{29}P wurde auf Grund von β 3 daran angeschlossen. R 11 erlaubte die Bestimmung von ^{33}S, die bisher noch fehlte. Für die Massenbestimmung von ^{32}P wurde noch die Reaktion R 13 herangezogen, die den Wert aber praktisch unverändert läßt. Man erhält daraus eine obere β-Grenze von 1,71 MeV, was mit der experimentellen Zahl von (1,72 ± 0,03) MeV vorzüglich übereinstimmt.

Eine neue Reaktion zur Bestimmung der Masse von ^{35}Cl ist R 14. Es ergibt sich hieraus der Wert $-190{,}7 \pm 3{,}3$ für $(M-A)\cdot 10^4$, der gut mit dem aus der von Haxel (10) sowie Brasefield und Pollard (6) schon früher untersuchten Reaktion $^{32}S\,(\alpha, p)\,^{35}Cl - 2{,}1$ MeV folgenden von -195 ± 3 und mit dem von Aston massenspektrographisch bestimmten von -190 ± 7 übereinstimmt. Im Widerspruch hierzu steht der massenspektrographische Wert von Okuda, Ogata, Aoki und Sugawara von $-211{,}6 \pm 1{,}9$. Während im vorjährigen Bericht der sehr zuverlässig erscheinende Wert der japanischen Forscher im wesentlichen akzeptiert wurde, läßt sich dies in Anbetracht der Übereinstimmung aller anderen Ergebnisse nicht mehr gut aufrechterhalten. Eine Ursache für die Abweichung des Wertes von Okuda und Mitarbeitern konnten wir nicht auffinden. Sinngemäß mußte mit diesem Wert zugleich der von denselben Autoren ebendort erhaltene Wert von ^{37}Cl verworfen werden, womit auch die daran angeschlossenen Zahlen für ^{38}Cl und ^{38}A der vorjährigen Tabelle einstweilen zu streichen sind.

Der Wert von ^{36}Cl wurde wie früher an ^{35}Cl angeschlossen und änderte sich dadurch ebenfalls. Neu berechnet werden konnten die Massen von ^{31}S, ^{33}Cl und ^{35}A aus ihren β-Zerfallsenergien.

Die Massen schwerer Atome bleiben unverändert; die *Ni*-Isotope 58, 60, 61, 62 und 64 wurden von Okuda und Mitarbeitern in einer neuen massenspektrographischen Arbeit (20) an die isobaren Kohlenwasserstoffe angeschlossen (D 2 bis D 6). Die Packungsanteile, die sich daraus ergeben, passen schlecht zu der von uns 1939 gezeichneten Packungsanteilkurve, die in diesem Gebiet im wesentlichen auf den Angaben von Dempster und Graves beruht. Sie weichen im gleichen Sinne davon ab wie die eben besprochenen Chlormassen. Sie wurden deshalb bis zur Klärung der dort aufgetretenen Diskrepanz einstweilen nicht in die Tabelle aufgenommen.

2. Relative Häufigkeiten und Atomgewichte

Neue Messungen liegen in der Berichtszeit vor bei den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Kalzium, Eisen, Kobalt, Nickel, Ytterbium und Blei. Die Zahlen für das im Vorjahre bereits geänderte Molybdän sind im folgenden ebenfalls wiedergegeben. Ferner ist beim Tellur das Isotop mit der Massenzahl 120 und der Häufigkeitsangabe „selten" nachzutragen, das infolge eines Schreibfehlers in unserer Tabelle von 1939 ausgefallen war.

Kohlenstoff. Das Häufigkeitsverhältnis der beiden stabilen Isotope $^{12}C : {}^{13}C$ wurde von Murphy und Nier (16) an Kohlenstoff verschiedener Herkunft massenspektrometrisch untersucht und eine kleine Tabelle der Resultate angegeben. Die Zahlen schwanken zwischen 88,8 und 93,1. Aus sieben Proben meteorischer Herkunft werden Zahlen zwischen 89,8 und 92,0 abgeleitet; ihr Mittelwert liegt bei 91,3. Alle diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für die Tabelle von 1939 verwendeten Wert 90 ± 2 von Nier und Gulbranson in Übereinstimmung; ihre Schwankung zeigt aufs neue, daß es keinen Sinn mehr hat, Atomgewichte genauer zu definieren, als es etwa diesen Fehlergrenzen entspricht. Aus den beiden Grenzwerten 88,8 und 93,1 würden sich die mittleren Massenzahlen 12,01114 und 12,01061 ergeben, die sich um 0,00053 Masseneinheiten unterscheiden. Die Genauigkeit der chemischen Atomgewichtsbestimmung ist von der Erfassung solcher Abweichungen zwar noch weit entfernt; immerhin dürfte der Hinweis auf diese grundsätzliche Schranke für die Genauigkeit der chemischen Atomgewichtsbestimmung, die im Wesen der Definition liegt, auch für die Chemiker von Interesse sein.

Sauerstoff. Die relativen Häufigkeiten der Isotope dieses Elements sind besonders wichtig, weil sie zur Beziehung der physikalischen und chemischen Massenskala aufeinander gebraucht werden. Bisher war nur das Verhältnis der Isotope $^{16}O : {}^{18}O$ bekannt, wofür der Wert 503 ± 10 von Smythe als der zuverlässigste galt. Von dem seltenen Isotop ^{17}O wußte man nur aus älteren bandenspektroskopischen Schätzungen, daß es rund fünfmal seltener ist als ^{18}O. Eine neue Untersuchung von Murphy (17) im Massenspektrometer bestätigt wiederum den Wert von Smythe mit $^{16}O : {}^{18}O = 500 \pm 15$; darüber hinaus wird $^{18}O : {}^{17}O = 4{,}9 \pm 0{,}2$ gemessen. Der Umrechnungsfaktor der beiden Massenskalen bleibt danach praktisch unverändert; Murphy gibt mit vorsichtig abgeschätzten Fehlergrenzen $1{,}000275 \pm 0{,}000009$ an.

Kalzium. Sherwin und Dempster (23) bestimmten massenspektrographisch erneut das Häufigkeitsverhältnis $^{40}Ca : {}^{48}Ca$, für das Nier früher den Wert 525 angegeben hatte. Sie fanden 440. Bei Verwendung verschiedener Ionenquellen zur Herstellung des *Ca*-Kanalstrahls erschien an Stelle dieses Wertes aber unter Umständen ein stark veränderter (bis um eine Zehnerpotenz vermindert). Eine befriedigende Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung konnte bisher nicht gegeben werden.

Eisen. Valley und Anderson (29) untersuchten Eisenproben irdischer und meteorischer Herkunft auf Isotopenzusammensetzung im Massenspektrographen. Es zeigte sich jedoch kein merkbarer Unterschied, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, bei der wir ihre Zahlen in prozentische Häufigkeiten umgerechnet haben:

Isotop	54	56	57	58	Mittlere Massenzahl	Chemisches Atomgewicht
Irdische Probe	5,84 Proz.	91,68 Proz.	2,17 Proz.	0,31 Proz.	55,911	55,85
Meteorische Probe..	5,80 ,,	91,77 ,,	2,13 ,,	0,30 ,,	55,911	55,85
Tabelle von 1939 ..	6,0 ,,	91,6 ,,	2,1 ,,	0,28 ,,	55,907	55,85

Die Zahlen weichen so wenig von denen der Tabelle für 1939 ab, daß keine Änderung des Atomgewichts eintritt. Der chemische Wert ist nach der Internationalen Tabelle für 1940 ebenfalls 55,85.

Kobalt. Mitchell, Brown und Fowler (15) suchten im Massenspektrographen nach dem Isotop ^{57}Co und stellten fest, daß es, wenn überhaupt, höchstens im Verhältnis 1 : 30000 neben ^{59}Co existiert. Dieser Befund bestätigt aufs neue unsere bereits in der Tabelle von 1939 zum Ausdruck gebrachte Ansicht, daß Kobalt nur ein einziges stabiles Isotop der Massenzahl 59 besitzt

Nickel. Die relativen Häufigkeiten der Nickelisotope wurden in zwei unabhängigen Arbeiten gleichzeitig von Straus (26) und Valley (28) massenspektrometrisch neu gemessen. Im folgenden sind ihre Ergebnisse und die daraus berechneten mittleren Massenzahlen und Atomgewichte für einen Packungsanteil von −7,0 sowie zum Vergleich die in unserer Tabelle von 1939 angegebenen Werte zusammengestellt:

Isotop	58	60	61	62	64	Mittlere Massenzahl	Chemisches Atomgewicht
Straus	62,8 Proz.	29,5 Proz.	1,7 Proz.	4,7 Proz.	1,3 Proz.	58,907	58,85
Valley	67,4 ,,	26,7 ,,	1,2 ,,	3,8 ,,	0,88 ,,	58,778	58,72
Tabelle von 1939 ...	68,0 ,,	27,2 ,,	0,1 ,,	3,8 ,,	0,9 ,,	58,753	58,70

Die beiden Neumessungen geben übereinstimmend das Verhältnis $^{61}Ni : {}^{64}Ni$ mit etwa 1,3 an, in ungefährer Übereinstimmung mit einer älteren Schätzung von Dempster, dagegen im Widerspruch zu der für die Tabelle von 1939 benutzten Zahl 0,1 von Lub. Im übrigen stimmen die neuen Werte von Valley recht genau mit den früher von uns für die relativen Häufigkeiten eingesetzten Zahlen überein und auch das daraus berechnete chemische Atomgewicht paßt gut zu dem Wert 58,69 der Internationalen Tabelle von 1940, während die Messungen von Straus nicht unbeträchtliche Abweichungen ergeben; die letzteren wurden jedoch mit einer neuen, alle Fehler möglichst ausschließenden Nullmethode gemacht, so daß man zur Aufklärung des Widerspruchs wohl weitere Messungen wird abwarten müssen.

Molybdän. Hier wurden bereits im Vorjahre die neuen Werte von Valley (27) mitgeteilt:

Isotop	92	94	95	96	97	98	100
Relative Häufigkeit ..	14,9 Proz.	9,40 Proz.	16,1 Proz.	16,6 Proz.	9,65 Proz.	24,1 Proz.	9,25 Proz.

Hieraus folgt eine mittlere Massenzahl von 96,004 und mit dem Wert von $-5{,}7 \pm 0{,}4$ für den Packungsanteil ein chemisches Atomgewicht von $95{,}92 \pm 0{,}01$. Die Internationale Tabelle für 1940 gibt dafür den Wert 95,95.

Wie Lichtblau und Mattauch (14) zeigen konnten, stimmen ihre früheren photographischen Messungen, die mit der für Kanalstrahlen bisher allgemein angenommenen Gültigkeit des $I \cdot t$-Gesetzes die Zahlen unserer Tabelle von 1939 ergeben hatten, sehr gut mit den elektrometrischen Messungen Valleys überein, wenn man annimmt, daß für die verwendete Plattensorte auch für Kanalstrahlen das

Schwarzschildsche Gesetz $I \cdot t^p = \text{const}$ gilt, wie dies ja für Lichtstrahlen allgemein der Fall ist.

Ytterbium. Eine massenspektrographische Bestimmung der Häufigkeiten bei diesem Element wurde von Wahl (30) vorgenommen. Es lagen hier bisher hauptsächlich die geschätzten Werte von Aston vor, daneben eine Angabe über die Häufigkeit der beiden seltenen Isotope 168 und 170 von Dempster und eine auf Grund der Hyperfeinstruktur von Schüler, Roig und Korsching durchgeführte Bestimmung des Häufigkeitsverhältnisses $^{173}Yb : {}^{171}Yb = 1{,}14$, die einstweilen in unsere Tabelle noch nicht aufgenommen war. Die neuen Werte von Wahl, die als die bisher zuverlässigsten anzuschen sind, zeigen eine Reihe von Abweichungen von den früheren Ergebnissen Astons und Dempsters, bestätigen aber sehr genau den Schülerschen Wert ($^{173}Yb : {}^{171}Yb = 1{,}15$). Im einzelnen ergeben sich die Zahlen:

Isotop	168	170	171	172	173	174	176	Mittlere Massenzahl
Wahl	(0,06 Proz.)	4,21 Proz.	14,26 Proz.	21,49 Proz.	17,02 Proz.	29,58 Proz.	13,38 Proz.	173,068
Tabelle von 1939	0,06 „	2 „	(9 „)	(23 „)	(17 „)	(37 „)	(12 „)	173,197

Während wir in der Tabelle von 1939 noch ein Atomgewicht von 173,15 berechneten, erniedrigt sich der Wert nach den Angaben von Wahl auf $173{,}02 \pm 0{,}006$, was sich in viel besserer Übereinstimmung mit dem chemischen Wert von 173,04 befindet. Allerdings ergibt eine wohl sehr zuverlässige chemische Neubestimmung von O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner (10a) wieder den etwas größeren Wert $173{,}104 \pm 0{,}016$.

Blei. Von Nier und Mitarbeitern (19) wurde erneut eine größere Zahl von Bleimineralien untersucht, um weiteres Material für die charakteristischen Abweichungen zwischen radiogenem Blei und solchem anderer Herkunft zu sammeln. Das Ziel der Arbeit ist eine genauere Altersbestimmung von Mineralien; ihr kommt daher ein mehr geologisches Interesse zu, so daß sich ein näheres Eingehen darauf an dieser Stelle erübrigt.

Tabelle 1

a) Reaktionen

Nr.	Reaktion	Energietönung	Literatur
R 1	$^{2}D\,(d, n)\,{}^{3}He$	3,56 ± 0,03	4
R 2	$^{6}Li\,(p, \alpha)\,{}^{3}He$	4,23 ± 0,09	1, 2
R 3	$^{9}Be\,(p, n)\,{}^{9}B$	1,06 ± 0,01	9
R 4	$^{11}B\,(p, n)\,{}^{11}C$	2,93 ± 0,01	9
R 5	$^{12}C\,(d, n)\,{}^{13}N$	0,20 ± 0,05	3
R 6	$^{13}C\,(p, n)\,{}^{13}N$	3,19 ± 0,03	9
R 7	$^{14}N\,(d, \alpha)\,{}^{12}C$	14,39 ± 0,09	11
R 8	$^{15}N\,(d, \alpha)\,{}^{13}C$	8,09 ± 0,08	11
R 9	$^{14}N\,(d, p)\,{}^{15}N$	9,14 ± 0,01	11
R 10	$^{14}N\,(d, t)\,{}^{13}N$	4,88	5
R 11	$^{32}S\,(d, p)\,{}^{33}S$	7,11	25
R 12	$^{32}S\,(n, \alpha)\,{}^{29}Si$	1,20 ± 0,11	12
R 13	$^{32}S\,(n, p)\,{}^{32}P$	0,89 ± 0,11	12
R 14	$^{35}Cl\,(d, \alpha)\,{}^{33}S$	9,8	24
R 15	$^{32}S\,(\alpha, p)\,{}^{35}Cl$	2,25	6, 10
R 16	$^{35}Cl\,(d, p)\,{}^{36}Cl$	6,78	24
R 17	$^{37}Cl\,(d, p)\,{}^{38}Cl$	4,31	24
R 18	$^{63}Cu\,(d, p)\,{}^{64}Cu$	6,12	18
R 19	$^{65}Cu\,(d, p)\,{}^{66}Cu$	6,81	18

b) β-Zerfallsenergien

Nr.	β-Zerfall	Obere Energiegrenze MeV	Literatur
β 1a	$^{3}H \rightarrow {}^{3}He + \beta^-$	0,016 ± 0,003	21
β 1b	$^{3}H \rightarrow {}^{3}He + \beta^-$	0,010 ± 0,002	7
β 2	$^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta^-$	0,145 ± 0,015	22
β 3	$^{29}P \rightarrow {}^{29}Si + \beta^+$	3,63	31
β 4a	$^{31}S \rightarrow {}^{31}P + \beta^+$	3,85 ± 0,07	31
β 4b	$^{31}S \rightarrow {}^{31}P + \beta^+$	3,87 ± 0,15	8
β 5	$^{33}Cl \rightarrow {}^{33}S + \beta^+$	4,13	31
β 6a	$^{35}A \rightarrow {}^{35}Cl + \beta^+$	4,38 ± 0,07	31
β 6b	$^{35}A \rightarrow {}^{35}Cl + \beta^+$	4,41 ± 0,09	8
β 7	$^{41}Sc \rightarrow {}^{41}Ca + \beta^+$	4,94 ± 0,07	8

c) Massenspektrographische Dubletts

Nr.	Dublett	Aufspaltung TME	Literatur
D 1	$^{12}CH_2 \quad {}^{14}N$	12,56 ± 0,015	13
D 2	$C_4H_{10} \quad {}^{58}Ni$	137,12 ± 0,39	20
D 3	$C_5 \quad {}^{60}Ni$	69,59 ± 0,31	20
D 4	$C_5H \quad {}^{61}Ni$	73,5 ± 1,5	20
D 5	$C_5H_2 \quad {}^{62}Ni$	86,07 ± 0,37	20
D 6	$C_5H_4 \quad {}^{64}Ni$	104,48 ± 0,54	20

Tabelle 2

Protonenzahl Z	Element	Symbol	Massenzahl A	Neutronenzahl $A-Z$	$(M - A) \cdot 10^4$
0	Neutron ..	n	1*	1	+ 89,45 ± 0,25
1	Wasserstoff	H	1	0	+ 81,31 ± 0,032
		(D)	2	1	+ 147,25 ± 0,064
		H	3*	2	+ 170,04 ± 0,20
2	Helium ...	He	3	1	+ 169,88 ± 0,20
			4	2	+ 38,60 ± 0,31
			5*	3	+ 154,28
			6*	4	+ 209
3	Lithium...	Li	6	3	+ 169,17 ± 0,51
			7	4	+ 181,63 ± 0,57
			8*	5	+ 249,67 ± 0,66
4	Beryllium .	Be	7*	3	+ 190,89 ± 0,66
			8*	4	+ 78,07 ± 0,39
			9	5	+ 149,58 ± 0,62
			10*	6	+ 166,22 ± 1,36

Protonenzahl Z	Element	Symbol	Massenzahl A	Neutronenzahl $A-Z$	$(M-A)\cdot 10^4$
5	Bor	*B*	9*	4	+161,04 ± 0,68
			10	5	+161,69 ± 0,70
			11	6	+129,01 ± 0,50
			12*	7	+168
6	Kohlenstoff	*C*	10*	4	+208,6
			11*	5	+150,17 ± 0,75
			12	6	+ 38,80 ± 0,25
			13	7	+ 75,61 ± 0,43
			14*	8	+ 77,41 ± 0,43
7	Stickstoff .	*N*	13*	6	+ 99,04 ± 0,44
			14	7	+ 75,30 ± 0,16
			15	8	+ 48,70 ± 0,72
			16*	9	+ 64,5
8	Sauerstoff	*O*	15*	7	+ 78
			16	8	
			17	9	+ 45,0 ± 0,6
			18	10	+ 48,5 ± 1,8
9	Fluor	*F*	17*	8	+ 75,8
			18*	9	+ 67,0 ± 1,9
			19	10	+ 45,4 ± 1,2
			20*	11	+ 65,4
10	Neon	*Ne*	19*	9	+ 79,8
			20	10	− 11,05 ± 0,61
			21	11	+ 0,2 ± 2
			22	12	− 14,2 ± 3,0
11	Natrium ..		23*	13	+ 8,4 ± 3,5
			22*	11	+ 3,2 ± 3,1
			23	12	− 35,6 ± 1,8
			24*	13	− 22,6 ± 3,7
12	Magnesium	*Mg*	23*	11	+ 5,5 ± 3,5
			24	12	− 70,0 ± 3,8
			25	13	− 53,8 ± 4,6
			26	14	− 98,8 ± 3
			27*	15	− 74,4 ± 4,4
13	Aluminium	*Al*	26*	13	− 55,7
			27	14	− 93,1 ± 4,3
			28*	15	− 92,3 ± 3,7
			29*	16	−110
14	Silizium...	*Si*	27*	13	− 38,9 ± 4,5
			28	14	−127,7 ± 4,5
			29	15	−136,5 ± 2,6
			30	16	−160,1 ± 5,0
			31*	17	−134
15	Phosphor .	*P*	29*	14	− 86,5 ± 3,0
			30*	15	−115
			31	16	−155,9 ± 2,7
			32*	17	−156,4 ± 2,0
16	Schwefel ..	*S*	31*	15	−103,5 ± 2,8
			32	16	−174,8 ± 2,6
			33	17	−180,0 ± 3,0
			34	18	−201,9 ± 3,7
17	Chlor	*Cl*	33*	16	−125 ± 3
			35	18	−193 ± 2
			36*	19	−201 ± 4
18	Argon	*A*	35*	17	−135 ± 3
			36	18	−208 ± 4
			40	22	−245,1 ± 1,2
			41*	23	−226,0
19	Kalium ...	*K*	41	22	−269,7 oder 255
20	Kalzium ..	*Ca*	45*	25	−292,5 ± 6,4
21	Scandium .	*Sc*	45	24	−302,3 ± 6,3
			46*	25	−309,1 ± 7,0
22	Titan	*Ti*	48	26	−342,0 ± 3,8
23	Vanadium	*V*	51	28	−396,5 ± 6,3
			52*	29	−414,3 ± 7,0
26	Eisen	*Fe*	56	30	−429 ± 18

Schrifttum

1) S. K. Allison, L. C. Miller, G. J. Perlow, L. S. Skaggs u. N. M. Smith, Phys. Rev. **58**, 178, 1940.
2) S. K. Allison, L. C. Miller, L. S. Skaggs u. N. M. Smith, Phys. Rev. **59**, 108 (abs. 14), 1941.
3) W. E. Bennett, T. W. Bonner, E. Hudspeth, H. T. Richardsu. B. E. Watt, Phys. Rev. **59**, 793, 1941.
4) T. W. Bonner, Phys. Rev. **59**, 237, 1941.
5) L. B. Borst, Phys. Rev. **59**, 941, 1941.
6) C. J. Brasefield u. E. Pollard, Phys. Rev. **50**, 296, 1936.
7) S. C. Brown, Phys. Rev. **59**, 954, 1941.
8) D. R. Elliot und L. D. P. King, Phys. Rev. **59**, 403, 1941.
9) R. O. Haxby, W. E. Shoupp, W. E. Stephens u. W. H. Wells, Phys. Rev. **58**, 1035, 1940.
10) O. Haxel, Physik. Zeitschr. **36**, 804, 1935.
10a) O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner, Z. anorg. allg. Chemie **248**. 72, 1941.
11) M. G. Holloway u. B. L. Moore, Phys. Rev. **58**, 847, 1940.
12) P. Huber, Helv. Phys. Acta **14**, 163, 1941.
13) E. B. Jordan, Phys. Rev. **58**, 1009, 1940.
14) H. Lichtblau u. J. Mattauch, Zeitschr. f. Phys. **117**, 502, 1941.
15) J. J. Mitchell, H. S. Brown u. R. D. Fowler Phys. Rev. **60**, 359, 1941.
16) B. F. Murphy u. A. O. Nier, Phys. Rev. **59**, 771, 1941.
17) B. Murphy, Phys. Rev. **59**, 320, 1941.
18) H. W. Newson u. L. B. Borst, Phys. Rev. **59**, 941, 1941.
19) A. O. Nier, R. W. Thompson u. B. F. Murphy, Phys. Rev. **60**, 112, 1941.
20) T. Okuda, K. Ogata, H. Kuroda, S. Shima u. S. Shindo, Phys. Rev. **59**, 104, 1941.
21) R. D. O'Neal u. M. Goldhaber, Phys. Rev. **58**, 574, 1940; R. D. O'Neal, Phys. Rev. **60**, 359, 1941.
22) S. Ruben u. M. D. Kamen, Phys. Rev. **59**, 349, 1941.
23) C. W. Sherwin und A. J. Dempster, Phys. Rev. **59**, 114 (abs. 42), 1941.
24) E. F. Shrader u. E. Pollard, Phys. Rev. **59**, 277, 1941.
25) E. Smith und E. Pollard, Phys. Rev. **59**, 942 (abs. 146), 1941.
26) H. A. Straus, Phys. Rev. **59**, 102, 430, 1941.
27) G. E. Valley, Phys. Rev. **57**, 945, 1940.
28) G. E. Valley, Phys. Rev. **59**, 836, 1941.
29) G. E. Valley u. H. H. Anderson, Phys. Rev. **59**, 113 (abs. 41), 1941.
30) W. Wahl, Naturw. **29**, 536, 1941.
31) M. G. White, E. C. Creutz, L. A. Delsasso u. R. R. Wilson, Phys. Rev. **59**, 63, 1941.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, im Dezember 1941.

(Eingegangen 12. Dezember 1941)

Zum linearen Effekt des elektrischen Feldes beim Ammoniak-Molekularstrahlversuch

Von H. Scheffers

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

1. Einleitung

Durchlaufen unangeregte polare Moleküle ein zu ihrer Bahn senkrecht gerichtetes inhomogenes elektrisches Feld (Molekularstrahlversuch), so kann ihre Energieänderung und Ablenkung grundsätzlich nur der Feldstärke oder deren Quadrat proportional sein, je nachdem, ob das elektrische Moment eine Komponente in der thermischen Rotationsachse des Moleküls hat oder senkrecht auf dieser steht. Denn im ersten Fall unterliegt das Moment direkt der Feldwirkung, während es im zweiten Fall durch die thermische Rotation weggemittelt wird und lediglich die Störung dieser Rotation durch das Feld einen Effekt zweiter Ordnung bewirkt. Während dieser Fall schon öfters untersucht worden war – er liegt beim Hantelmodell der zweiatomigen Moleküle vor –, wurde der viel größere Linearеffekt erstmalig vom Verfasser vor etwa zwei Jahren am Pyramidenmodell des Ammoniaks im Molekularstrahlversuch untersucht und festgestellt[1]). Solche Versuche waren auch deshalb wichtig, weil der Linearеffekt – im Gegensatz zu den stets außerdem noch vorhandenen viel kleineren quadratischen Effekten – bei der bekannten makroskopischen Methode der Bestimmung des Dipolmoments durch Messung der Dielektrizitätskonstanten sich grundsätzlich nie bemerkbar machen kann. Da nämlich der Linearеffekt im Auftreten von in Feldrichtung liegenden, aber von der Feldstärke unabhängigen Momentkomponenten besteht, so ist unabhängig von jedem speziellen Molekülmodell allgemein klar, daß er makroskopisch im Mittel verschwinden muß; denn andernfalls wäre die Polarisation (Moment pro cm³) nicht mehr proportional der Feldstärke und daher eine Dielektrizitätskonstante im üblichen Sinne nicht vorhanden.

Die erwähnten Versuche ergaben also, daß bei Ammoniakmolekülen der Effekt viel größer als sonst und linear ist. Ferner wird ein Teil der Moleküle gar nicht und die übrigen symmetrisch nach beiden Seiten senkrecht aus dem ursprünglichen Molekularstrahl abgelenkt. Dies alles verlangt auch die quantenmechanische Theorie des symmetrischen Kreisels im elektrischen Feld; denn die Ammoniakpyramide mit dem Stickstoffatom an der Spitze und dem elektrischen Moment μ in Richtung der Figurenachse ist ein solcher. Nur die absolute Größe des Moments ergab sich als etwa dreimal kleiner als wie nach den Dielektrizitätskonstantenmessungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung dieser Diskrepanz. Weil ihre Ursache, wie schon damals gezeigt, nicht in den Messungen selbst liegen kann, ist sie in der theoretischen Auswertung der Versuche zu suchen, deren Prinzip hier deshalb noch einmal kurz dargelegt werden soll.

2. Der Einfluß der Translationen und Rotationen des Moleküls

Im kräftefreien Fall ist bei dem symmetrischen Ammoniakkreisel der durch die Quantenzahl n gekennzeichnete Gesamtdrehimpuls nach Größe und Richtung konstant. Um ihn präzessiert die Figurenachse, in deren Richtung n die Komponente q hat (Quantenzahl des Impulses um die Figurenachse, $-n \leq q \leq +n$). Mit C als Trägheitsmoment um die Figurenachse und A als einem der beiden anderen gleichen Trägheitsmomente sind die Energiestufen der Rotation:

$$E_{n,q} = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \cdot n\,(n+1) + \frac{h^2}{8\pi^2 A} \cdot \frac{A-C}{C} \cdot q^2 . \quad (1)$$

Jedem n entsprechen dabei $2n+1$ Zustände n, q. Jeder Zustand n, q ist $2n+1$-fach entartet, und durch das elektrische Feld $\mathfrak{E}$, um dessen Richtung der Gesamtdrehimpuls präzessiert, entstehen für jede einzelne Energiestufe unter Aufhebung der Entartung Momente in der Feldrichtung, für die die wellenmechanische Störungsrechnung[2]) ergibt:

$$\mu_{\mathfrak{E}} = \frac{q \cdot p}{n\,(n+1)} \cdot \mu , \quad (2)$$

wobei p die Komponente von n in der Feldrichtung ist und wie q alle ganzzahligen Werte von $-n$ bis $+n$ annimmt. Dabei ist die Energiedifferenz zwischen Zuständen, die sich nur durch verschiedene p unterscheiden, nachweislich so klein gegen $E_{n,q}$[3]), daß sie vernachlässigt werden kann.

Betrachten wir nun die Moleküle in einem bestimmten Zustand n, q, p und mit der Translationsenergie $E_a = kT$ (T absolute Temperatur, k Boltzmann-Konstante), so liefert die Integration der Bewegungsgleichung für diese die durch

1) H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **41**, 89 und 97, 1940.

2) Literatur bei Scheffers, l. c.

3) Auch gegen die Unterschiede der $E_{n,q}$ bei festem n und veränderlichem q.

das Feld erzeugte Ablenkung $s_a = \mu_{\mathfrak{E}} \cdot C$, wo C eine bekannte Apparaturkonstante ist, in der die Temperatur, die der Feldstärke proportionale Feldinhomogenität usw. stehen. Für jeden Zustand ist also s_a proportional der Feldstärke (Linearcffekt). Unter Berücksichtigung der Maxwell-Verteilung der Translationsenergien findet man aus s_a dann leicht die Verteilung der den sämtlichen Translationsenergien entsprechenden Ablenkungen. Um weiter die (relative) Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Zustand n, q, p zu finden, benutzt man, daß nach obigem Zustände, die sich nur durch verschiedenes p unterscheiden, gleiche Wahrscheinlichkeit haben; das heißt man berechnet zunächst die Wahrscheinlichkeit $w_{n,q}$ des Zustands n, q und verteilt diese dann gleichmäßig auf die durch die verschiedenen p-Werte charakterisierten zugehörigen Unterzustände. Dabei ist

$$w_{n,q} = \frac{g_{n,q} \cdot e^{-\frac{E_{n,q}}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{n} g_{n,q} \cdot e^{-\frac{E_{n,q}}{kT}}} \qquad (3)$$

weil man nämlich so rechnen kann, als ob nur die positiven q-Werte (einschließlich der Null) existierten, wenn man nur das statistische Gewicht $g_{n,q} = 2(2n+1)$ für $q \neq 0$ und $g_{n,q} = 2n+1$ für $q = 0$ setzt.

Nachdem so für jeden Zustand n, q, p die Wahrscheinlichkeit und nach Annahme eines bestimmten Momentwerts μ auch die zugehörigen Ablenkungen bekannt sind, ist klar, daß man nun zu der gemessenen Intensitätsverteilung im feldfreien Molekularstrahl diejenige Intensitätsverteilung berechnen kann, die sich bei einem bestimmten elektrischen Feld einstellen müßte. Den Versuchen entspricht also derjenige Momentwert μ, bei dem Übereinstimmung zwischen der so berechneten und der tatsächlich im Feld gemessenen Intensitätsverteilung erzielt wird.

Auf die Einzelheiten der Berechnungsmethode soll hier nicht näher eingegangen werden, weil das zum Verständnis dieser Arbeit nicht nötig ist. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß nach Gleichung (2) ein Teil der Moleküle gar nicht (nämlich wenn eine der Zahlen q und p oder beide Null sind) und die übrigen symmetrisch nach beiden Seiten durch das Feld abgelenkt werden, da die verschiedenen möglichen positiven und negativen Werte von Gleichung (2) sich zu Paaren gleichen Absolutbetrags zusammenfassen lassen. Der Anteil der nichtabgelenkten Moleküle läßt sich natürlich direkt mit Hilfe von Gleichung (3) berechnen, durch Summation über die ihnen entsprechenden Zustände.

In der früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die der geschilderten Auswertungsmethode zugrunde liegenden Voraussetzungen durch die Versuchsbedingungen erfüllt sind und vermutet, daß die trotzdem aufgetretene Diskrepanz durch die Verwendung falscher Daten in der Verteilungsfunktion (3) verursacht sein dürfte. Die Herren Clusius und Meißner (in München) hatten nun die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß bei Berücksichtigung der Kernspins die statistischen Gewichte $g_{n,q}$ andere Werte als oben angegeben haben müßten. Dieser Anregung gin g ich nach und kann den Sachverhalt folgendermaßen zusammenfassen.

Obige Apriori-Wahrscheinlichkeiten $g_{n,q}$ der Energien $E_{n,q}$ werden gegeben durch die Anzahl der zugehörigen Eigenfunktionen oder die Anzahl der Energieniveaus mit derselben Energie, und diese Anzahl ist zunächst gleich der Anzahl der Orientierungen der Impulsachse im Feld (siehe oben). Berücksichtigt man jedoch die Kernspins, so sind in der Tat die $g_{n,q}$ nicht in dieser einfachen Weise aus dem Vektormodell des Moleküls zu erhalten, sondern sie folgen aus der allgemeineren Forderung, daß die Gesamteigenfunktionen des Moleküls in den Wasserstoffkernen stets antisymmetrisch sein müssen (Pauli-Prinzip). Die Gesamteigenfunktion ist dabei das Produkt aus den Einzeleigenfunktionen, die sich auf die Schwingungen, die Elektronen, die Rotationen und die Kernspins beziehen, und man fragt, welche Produkte dieser Art möglich sind, damit obiger Forderung genügt wird.

Ebenso wie man nun durch dementsprechende Kernvertauschungs- und Symmetriebetrachtungen unter Berücksichtigung der Kernspins begründen konnte, daß beim Wasserstoff die beiden Modifikationen (Ortho- und Parawasserstoff) existieren und die statistischen Gewichte abzuändern waren, so fanden auch Villars und Schultze[4]) nach den Methoden von Hund[5]) bei Ammoniak (das ja auch mehrere gleiche Kerne besitzt) zwei Modifikationen (verschiedene Termsysteme) mit statistischen Gewichten, die von den oben benutzten verschieden sind. Die erhaltenen Resultate, welche in der Folge von Wilson[6]) durch gruppentheoretische Betrachtungen bestätigt und von vielen Autoren bei der statistischen Berechnung thermodynamischer Größen und bei der Deutung der Spek-

4) Villars und Schultze, Phys. Rev. **38**, 998, 1931; Villars, Phys. Rev. **38**, 1552, 1931.

5) Hund, Zeitschr. f. Phys. **43**, 788, 805, 1927.

6) Wilson jr., Journ. Chem. Phys. **3**, 276 und 818, 1935.

tren des NH_3 verwandt wurden, sind, soweit sie hier interessieren, in folgender Zahlentafel angegeben.

Statistische Gewichte $g_{n,q}$ der Rotationszustände bei NH_3

q	Mit Berücksichtigung der Kernspins: Erste Modifikation	Zweite Modifikation	Mittel	Ohne Berücksichtigung der Kernspins
$q = 0$	0	$4(2n+1)$	$2(2n+1)$	$2n+1$
q teilbar durch 3	0	$8(2n+1)$	$4(2n+1)$	$2(2n+1)$
sonstige q	$4(2n+1)$	0	$2(2n+1)$	$2(2n+1)$

Die Kolonne „Mittel" bezieht sich darauf, daß bei gewöhnlichen Temperaturen beide Ammoniakmodifikationen genau im Verhältnis 1:1 vorhanden sind.

Die Einführung der neuen statistischen Gewichte an Stelle der alten (in der letzten Kolonne stehenden) in die Verteilungsfunktion (3) änderte aber, wie die numerischen Rechnungen zeigten, deren Ergebnis nur wenig, d. h. die Diskrepanz bezüglich der Größe des Moments blieb im wesentlichen bestehen. Man kann das übrigens auch ohne Rechnung plausibel machen. Zum Beispiel entsprechen den unabgelenkten Molekülen zunächst alle Zustände mit $q = 0$. Aber deren Anzahl ist ziemlich klein gegen die Gesamtzahl aller Zustände. Die Verdopplung ihres statistischen Gewichts macht deshalb hinsichtlich des Prozentsatzes der unabgelenkten Moleküle nicht viel aus, wenn man noch bedenkt, daß man ja auch für alle $q \neq 0$ unabgelenkte Moleküle hat, nämlich die mit $p = 0$. So ergab sich jetzt der Prozentsatz der unabgelenkten Moleküle zu 24 Proz. statt wie früher zu 22 Proz. Daraus folgt auch, daß der lineare Zusammenhang zwischen mittlerer Ablenkung und Feldstärke (Linearеffekt!), der in der früheren Arbeit (Abb. 4) gefunden war, erhalten bleibt, denn der geringe Unterschied macht bei der Reduktion der gemessenen Intensitäten auf abgelenkte Moleküle nur wenig und hinsichtlich der Linearität zwischen Ablenkung und Feldstärke nichts aus, wovon man sich mit Hilfe der dort gegebenen Daten leicht überzeugen kann. Den abgelenkten Molekülen entsprechen nur Zustände mit $q \neq 0$. Die ihnen zukommenden Wahrscheinlichkeiten und daher auch die auftretenden Ablenkungen werden auch nur wenig geändert, weil die Anzahl der Zustände mit durch 3 teilbarem q relativ klein ist. Wenn somit die geschilderte Abänderung der Statistik sich als praktisch unbedeutend erwies, so ist sie doch prinzipiell notwendig. Darum wurde hier etwas näher darauf eingegangen.

Will man die große Diskrepanz bezüglich des Momentwerts beseitigen, so sind dazu viel radikalere Änderungen nötig. Bedenkt man nun, daß das in den Versuchen wirksam werdende Moment bedingt ist durch die einzelnen Werte von $\mu_{(}$ [Gleichung (2)] und die ihnen zugehörigen Wahrscheinlichkeiten [Gleichung (3)], so erhellt, daß unter den Zuständen (n, q) diejenigen mit $q = 0$ eine erheblich größere oder diejenigen mit $q \neq 0$ eine erheblich geringere Wahrscheinlichkeit haben müßten, als wie nach Gleichung (3) berechnet wurde, wenn die Diskrepanz verschwinden soll. Da nun die Wahrscheinlichkeit außer von dem nunmehr festgelegten $g_{n,q}$ auch durch die Exponentialfunktion in Gleichung (3) bestimmt wird, könnte man vermuten, daß die in Gleichung (1) verwandten Trägheitsmomente zu ändern wären. Es ist aber nach der Literatur A einwandfrei zu ermitteln und von vielen Autoren übereinstimmend gefunden worden, womit das erste Glied im Ausdruck für $E_{n,q}$ schon sichergestellt ist und damit die Wahrscheinlichkeit der Zustände mit $q = 0$. Nicht so direkt zu bestimmen und etwas unsicherer ist der Wert von C. Nun folgt aus der Formel (1) für $E_{n,q}$, daß die Exponentialfunktion in Gleichung (3) um so kleiner für $q \neq 0$ wird, je kleiner C/A wird. Bei den der ursprünglichen Rechnung zugrunde gelegten Werten ($A = 2{,}78 \cdot 10^{-40}$ gcm², $C = 4{,}33 \cdot 10^{-40}$ gcm²) war $C/A = 1{,}56$, und es änderten sich die Exponentialfunktionen und daher auch die Diskrepanz nur mäßig, wenn man für C den kleinstmöglichen Wert der Literatur[7]) ($C = 3{,}40 \cdot 10^{-40}$ gcm²) mit dem entsprechenden $C/A = 1{,}22$ nahm. Erst wenn C kleiner als A würde, hätte man, wie man leicht mit Gleichung (1) sieht, eine merkliche Abnahme der Wahrscheinlichkeiten der Zustände mit $q \neq 0$, da nun erst das zweite Glied in $E_{n,q}$ positiv wäre. Eine Annahme $C < A$ wäre aber durch nichts begründet und würde einem „spitzen" Pyramidenmodell des NH_3 entsprechen, während alle sonstigen Feststellungen darin übereinstimmen, daß die Pyramide sehr flach ist[8]).

3. Der Einfluß der Molekülschwingungen

Da also das starre Ammoniakmodell keine Erklärung der großen Diskrepanz ermöglicht,

7) Badger und Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929.

8) Die Literatur über die Trägheitsmomente, Moleküldimensionen usw. des NH_3 ist für eine Wiedergabe zu umfangreich. Man findet sie z. B. im Landolt-Börnstein und in den Berichten von H. Zeise über „Spektralphysik und Thermodynamik" in der Zeitschr. f. Elektrochemie (seit 1933).

soll nunmehr in Betracht gezogen werden, daß das Molekül nicht nur Translation und Rotation, sondern auch Schwingungen besitzt. Die bisherige Nichtberücksichtigung dieses Umstandes war darin begründet, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Schwingungsenergie des NH_3 gegenüber den beiden anderen Energien eine nur geringe Rolle spielt, wie die statistischen Berechnungen seiner thermodynamischen Größen von Villars (l. c.) und anderen Autoren zeigten. Noch geringer ist nach den Arbeiten von Wilson, Howard[9]) u. a. und dem Vergleich der statistisch berechneten und gemessenen thermodynamischen Größen[10]) die Wechselwirkung zwischen Schwingungen und Rotationen, so daß sich die Rotation tatsächlich als die eines Kreisels ansehen läßt. Unter den Schwingungen gibt es indessen eine, die – obwohl auch sie die oben durchgeführte Statistik (mit Kernspins) der Rotationszustände bei gewöhnlichen Temperaturen nur unwesentlich beeinflußt[11]) und sich sogar in der spezifischen Wärme nur zu wenigen Prozent bemerkbar macht[12]) – dennoch auf das im Molekularstrahlversuch wirksame Moment von entscheidendem Einfluß ist. Gemeint ist jene Schwingung, bei der das Stickstoffatom durch die Ebene der Wasserstoffatome hindurchschlägt („Inversion" der Pyramide). Da das elektrische Moment μ stets die Richtung der Figurenachse hat, hat es in beiden Lagen des Stickstoffatoms denselben Wert, aber entgegengesetzte Richtung. Die Existenz dieser Schwingung wurde aus dem Spektrum des NH_3 erschlossen[13]) und ihr Einfluß auf die thermodynamischen Größen des Ammoniaks eingehend in der Literatur (siehe oben) untersucht und nachgewiesen. Trägt man die potentielle Energie der Schwingung als Funktion des Abstands r des Stickstoffatoms von der Ebene der Wasserstoffatome auf, so erhält man eine Kurve, die zu $r = 0$ symmetrisch ist und dort ein kleines Maximum hat, während den Extremwerten von r zwei kleine Minima entsprechen, weshalb die betrachtete Erscheinung in der Literatur als „Doppelminimumproblem des NH_3" bezeichnet wird. Hier interessiert nur, daß aus der Potentialkurve und den Messungen die Schwingungszahl der Inversion sich zu etwa $2 \cdot 10^{10}$ sec^{-1}, daher die Schwingungsdauer zu etwa $5 \cdot 10^{-11}$ sec und die entsprechende Wellenlänge zu 1,5 cm ergibt, weshalb Cleeton und Williams[14]) der direkte Nachweis durch Absorption von Ultrakurzwellen gelang. Kumler[15]) hat dann gezeigt, warum die Bestimmungen des Dipolmoments von NH_3 (in Lösung) durch Messungen der Dielektrizitätskonstante durch diese Schwingung nicht verfälscht werden. Der Grund ist die Kleinheit der Relaxationszeit ($\approx 10^{-12}$ sec) der Orientierung der Moleküle im Feld gegenüber der Inversionszeit. Beim Molekularstrahlversuch aber kommt es auf das Verhältnis der Laufzeit des Moleküls im Feld zur Inversionszeit an. Weil erstere von der Größenordnung 10^{-4} sec ist, schlägt das Stickstoffatom während der Dauer der Feldeinwirkung sehr oft durch. Trotz dieses Vorgangs bleibt Formel (2) unverändert anwendbar, da es bei ihr nur auf den Absolutwert von μ ankommt und die ihr zugrunde liegenden Voraussetzungen sich nicht ändern, indem bei den Durchschlägen die gegenseitigen Lagen der Gesamtimpulsachse, Figurenachse und Feldrichtung erhalten bleiben[16]). Nur ist statt μ jetzt der zeitliche Mittelwert zwischen Null – wenn das Stickstoffatom die Ebene der Wasserstoffatome passiert – und dem wahren Momentwert – wenn das Stickstoffatom die Pyramidenspitze erreicht – zu setzen. Leider kann man diesen Mittelwert nicht berechnen. Denn selbst wenn man die stark anharmonische[17]) Bewegung des Stickstoffatoms und daher dessen mittleren Abstand von der Ebene der Wasserstoffatome genau kennen würde, so wäre damit kaum etwas gewonnen, weil eine zuverlässige theoretische Berechnung von elektrischen Momenten bei gegebenen Atomkernlagen ein sogar in den einfachsten Fällen noch ziemlich ungelöstes Problem ist. Man denke z. B. an den bekannten Fall des HCl, wo der Ansatz Moment gleich Ladung mal Kernabstand zwar die richtige Größenordnung des Moments, aber einen wegen der nichtberücksichtigten gegenseitigen Deformation der Ionenhüllen doch erheblich zu großen Wert liefert und die exakte Berechnung auf große Schwierigkeiten stößt[18]).

Daher läßt sich nur so viel sagen, daß der in Gleichung (2) für μ einzusetzende oder auch

9) Wilson und Howard, Journ. Chem. Phys. **4**, 260, 1936; Wilson, Journ. Chem. Phys. **4**, 526, 1936; Referat von Hund, Physik in regelm. Ber. **5**, 119, 1937.

10) Zum Beispiel Haupt und Teller, Journ. Chem. Phys. **7**, 925, 1939.

11) Pitzer, Journ. Chem. Phys. **7**, 251, 1939.

12) Haupt und Teller, l. c.

13) Dennison und Hardy, Phys. Rev. **39**, 938, 1932.

14) Cleeton und Williams, Phys. Rev. **45**, 234, 1934.

15) Kumler, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1049, 1936.

16) Bei geometrischer Veranschaulichung kann man die Sache auch so auffassen, daß bei jedem Durchschlag q und μ in entgegengesetzte Werte gleichen Absolutbetrags übergehen, so daß $\mu \cdot q$ ungeändert bleibt.

17) Vgl. z. B. Haupt und Teller, l. c.

18) Debye, Polare Molekeln, S. 69ff., Leipzig 1929; Kirkwood, Physik. Zeitschr. **33**, 259, 1932.

der als Ergebnis der Molekularstrahlversuche zu erwartende Momentwert zwar erheblich kleiner, aber doch noch von der Größenordnung des wahren Momentwertes sein muß. Der von mir gefundene Wert (siehe oben) genügt dieser Forderung, womit wohl die richtige Erklärung der Diskrepanz gefunden ist, weil außerdem keine der anderen beim Ammoniakmolekül möglichen Schwingungen den Momentwert auch nur entfernt so stark beeinflussen kann (und auch so stark angeregt ist) als eben die in Richtung des Moments stattfindende (verhältnismäßig niederfrequente) Durchschlagschwingung. Aus den eingangs dieses Abschnitts gemachten Ausführungen geht hervor, daß trotz der Schwingungen die zweite Grundlage der Auswertung, nämlich die durch Gleichung (3) dargestellte und im vorigen Abschnitt erörterte Statistik, im wesentlichen unverändert bleibt. Damit behält auch der in der früheren Arbeit gelieferte Nachweis des Lineareffekts seine Gültigkeit, bei dem der numerische Wert des Moments keine Rolle spielte.

Zusammenfassung

Während die früheren Versuche über das Verhalten von Atom- und Molekularstrahlen im elektrischen Feld alle das gemeinsame Merkmal hatten, daß die erzielten Effekte (Energieänderung und Ablenkung) proportional dem Quadrat der Feldstärke waren, ist bei Ammoniakmolekülen ein viel größerer linearer Effekt zu erwarten, der zudem bei der makroskopischen Methode der Dielektrizitätskonstantenmessung sich grundsätzlich nie bemerkbar machen kann. In einer früheren Arbeit war erstmals der experimentelle Nachweis dieses Effekts gelungen. Die Meßergebnisse entsprachen den Forderungen der Theorie, nur die absolute Größe des elektrischen Moments ergab sich als etwa dreimal kleiner als nach den genügend übereinstimmenden Dielektrizitätskonstantenmessungen. In vorliegender Arbeit wird diese Diskrepanz systematisch untersucht. Nach kurzer Darlegung der Auswertungsmethode der Versuche wird gezeigt, daß auch eine prinzipiell notwendige Abänderung der dabei wichtigen Statistik der Rotationszustände durch Berücksichtigung der Kernspins keinen merklichen Einfluß auf das Resultat hat, ebensowenig eine im Rahmen des Möglichen vorgenommene Änderung der Werte der Trägheitsmomente des Moleküls. Während so das starre Molekülmodell (Pyramide) keine Erklärung der Diskrepanz liefert, wird diese gefunden durch die Berücksichtigung der Durchschlagschwingungen des Stickstoffatoms durch die Ebene der Wasserstoffatome. Deshalb ist das im Molekularstrahlversuch wirksam werdende Moment gegenüber dem wahren Moment so verkleinert, wie es mit den Versuchsergebnissen verträglich ist. Der frühere Nachweis des Lineareffekts wird dadurch nicht beeinflußt und behält seine Gültigkeit.

Berlin-Charlottenburg, im November 1941.

(Eingegangen 26. November 1941)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1 000,000 000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
November 1941		November 1941	
Tag	Abweichung	Tag	Abweichung
1.	+ 18	16.	
2.	—	17.	+ 23
3.	+ 22	18.	+ 30
4.	+ 15	19.	+ 35
5.	+ 16	20.	+ 33
6.	+ 18	21.	+ 27
7.	+ 16	22.	+ 24
8.	+ 14	23.	—
9.	—	24.	+ 27
10.	+ 14	25.	+ 26
11.	+ 15	26.	+ 24
12.	+ 17	27.	+ 29
13.	+ 15[1]	28.	+ 29
14.	+ 23[1]	29.	+ 28
15.	+ 18	30.	—

[1] Senderstörung.

Berlin-Charlottenburg, den 8. Dezember 1941.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abt. II.

Im Auftrage:

A. Scheibe, U. Adelsberger

Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop

Von Manfred von Ardenne

Mit Tafel I—IV

Inhalt

Verschiedene Umänderungen, Objektträgerform und kleinste Objektivbrennweite. Ein neues magnetisches 0,9-mm-Objektiv. Betrieb mit elektrostatischem Objektiv. Erhitzungs-Übermikroskopie und Vakuumfilmkamera. Die Aufnahme von Übersichtsbildern und Beugungsdiagrammen ohne und mit Objekterhitzung.

Seit Niederschrift der ersten Mitteilung[1]) über das Universal-Elektronenmikroskop sind am Instrument selbst eine Reihe Arbeiten und Verbesserungen vorgenommen worden, über die in den folgenden Zeilen zusammenfassend berichtet werden soll. Einen Schnitt durch das Mikroskop in seiner heute benutzten Form bringt Fig. 1. Durch Umdrehung der Kondensoreinheit ist der Abbildungsmaßstab im Kondensorsystem so verändert, daß an Stelle der ursprünglichen Verkleinerung eine 1:1-Abbildung (bzw. bei Anwendung eines verkürzten Kathodensystemträgers sogar eine vergrößerte Abbildung) tritt. Diese Änderung wurde eingeführt, nachdem durch Anwendung kleiner Blenden (0,2 bis 0,3 mm) oberhalb der Objektpatrone ein Mittel gefunden wurde, um ohne Querschnittbeschränkung des beleuchtenden Kathodenstrahles durch Verkleinerung die Gesamtbelastung von Objekt und Objektträger klein zu halten. Durch diese Umänderung ist die Zentrierung des Kondensorsystems und damit die Bedienung des Mikroskops vereinfacht worden.

Die bei Betrieb mit kurzbrennweitigen magnetischen Objektiven ungefähr am Ort der Objektivspule wirkende magnetische Nachlinse, deren Existenz der Verfasser bei Versuchen mit dem 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop[2]) gefunden hatte, ist auch bei dem normalen Universal-Elektronenmikroskop durch Einbau der mitgezeichneten magnetischen Kompensationslinse beseitigt worden. Nach Ausschaltung der Nachlinse[3]) gelingt ein Betrieb der magnetischen Objektive mit höherer Durchflutung (4000 AW). Parallel hierzu ist bei den Polschuhspitzen zu Spezialeisensorten und zu Formen übergegangen worden, die einen geringeren magnetischen Nebenschluß und eine

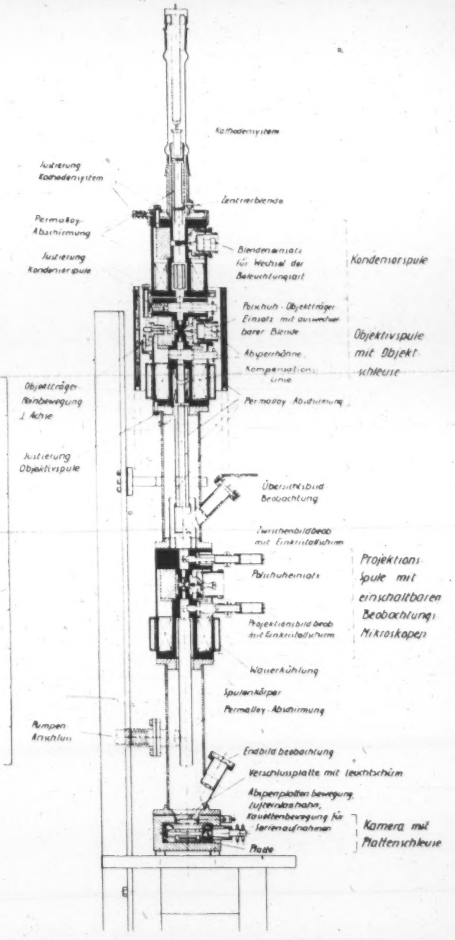


Fig. 1. Schnitt durch das Universal-Elektronenmikroskop, für Benutzung magnetischer und elektrostatischer Linsen, für Betrieb mit Hellfeldbildern, Dunkelfeldbildern, Stereobildern, ferner für Arbeiten mit Objektabschattung, mit Objektreaktionskammer, mit Objekterhitzung und mit Elektronenbeugung.

1) M. von Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobild-Betrieb. Zeitschr. f. Phys. **115**, H. 5/6, 339, 1940.

2) M. von Ardenne, Über ein 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung. Zeitschr. f. Phys. **117**, H. 9/10, 657, 1941.

3) M. von Ardenne, Ergänzung zu den Arbeiten „Zur Prüfung von kurzbrennweitigen Elektronenlinsen" und „Über ein 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung". Zeitschr. f. Phys. **118**, H. 5/6, 384, 1941.

besonders geringe Schwächung des Eisenquerschnittes in der Nähe der Polschuhbohrungen gewährleisten.

Eine außerordentlich kritische Schwächung des Eisenquerschnittes in der Umgebung der Polschuhbohrungen tritt bei sehr kurzbrennweitigen Objektiven durch die (um den Objektbewegungshub vergrößerten) Abmessungen der Objektträger ein. Um diese Schwächung klein zu halten, ist bei den Objektträgern der Universal-Elektronenmikroskope stets mit Modellen gearbeitet worden, deren Stirnfläche besonders klein ist. Aus dem gleichen Grunde war der Objektbewegungshub auf etwa $\pm$ 0,15 mm begrenzt worden. Schon in der ersten Mitteilung konnte der Verfasser erwähnen, daß die kürzeste bei normaler Strahlspannung erhaltene Objektivbrennweite nur 0,9 mm betrug. Der bei diesen

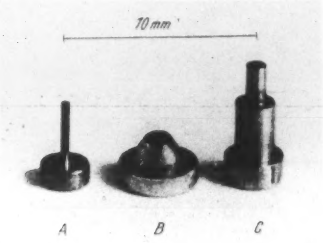


Fig. 2. Spezial-Objektträger (*A*) und die beiden Standard-Objektträger (*B* und *C*) mit kleiner Stirnfläche.

Objektiven benutzte Objektträger ist in Fig. 2 (A) abgebildet. Seine Fertigung stellt an den bearbeitenden Mechaniker außergewöhnliche Anforderungen. Das Fehlen einer größeren Zahl von Objektträgern sowie die relativ schwierige Handhabung und Reinigung waren die Veranlassung, daß dieses Objektiv nur in Sonderfällen und in der Regel ein Objektiv mit 1,6 mm Brennweite Verwendung gefunden hat. Zum Vergleich ist in Fig. 2 (*B*) der normale Objektträger der Universal-Elektronenmikroskope aufgenommen, dessen Stirnfläche seit einiger Zeit durch konusförmige Abdrehung erheblich verkleinert ist. Fig. 2 (*C*) bringt nun die Ansicht eines neuen, noch relativ leicht herstellbaren Objektträgers mit einer Stirnfläche von nur 1 mm Durchmesser. Dieser Objektträger findet in einem neuen Objektiv für 0,9 mm Brennweite Verwendung. Objektiv und Objektträger werden betriebsmäßig für alle Aufnahmen, die höchstes Auflösungsvermögen verlangen, benutzt. Die genauen Abmessungen der beiden Standardobjektträger sind in der Zeichnung Fig. 3 mit eingetragen. Die Bauweise des Objektivs mit 0,9 mm Brennweite bei Strahlspannungen bis zu 70 kV ist aus der Darstellung Fig. 4 unten zu entnehmen. Oben ist der gesamte Objektiveinsatz dargestellt, dessen Blendzunge nicht

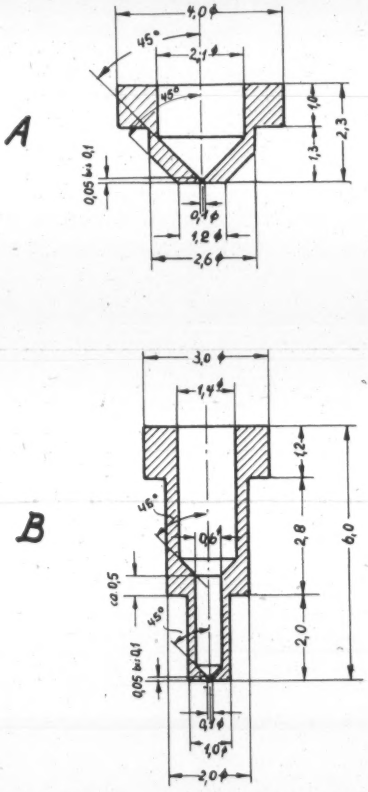


Fig. 3. Die Abmessungen der Standard-Objektträger des Universal-Elektronenmikroskops.

mehr über einen Federkörper, sondern über einen Zwischenteil aus Gummi unter Vakuum vorgeschoben wird. Die Vergrößerung der Objektivstufe beträgt bei günstigstem Stromwert für die Nachlinse 600. Ein mit dem 0,9-mm-Objektiv erhaltenes hochvergrößertes Elektronenbild von feinsten, teilweise durchreagierten Zinkoxydkristallen ist in Fig. 5A wiedergegeben. Trotz der 210000fachen Vergrößerung scheint

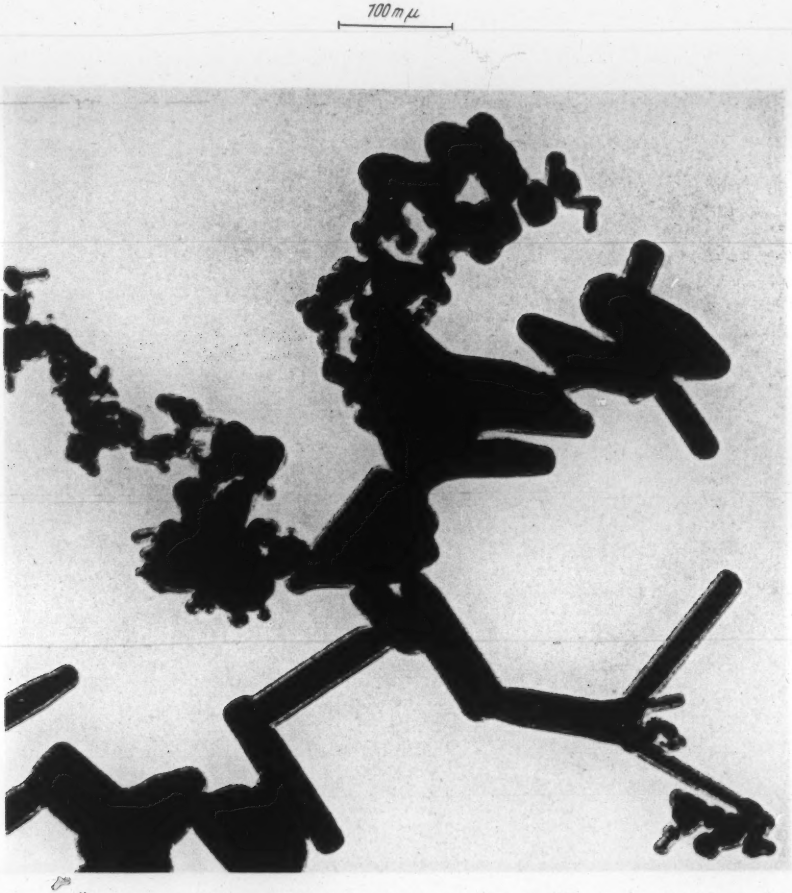


Fig. 5 A. Übergang von Zinkoxyd in basisches Zinkkarbonat nach 5 Min. langer Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre von etwa 5 mm Hg Druck bei Zimmertemperatur. Ein 4 mμ dicker Mantel des Reaktionsproduktes umgibt die noch unveränderten, durch ihre Dichte sich abhebenden Kristallkerne. Aufgenommen mit dem magnetischen Hauptobjektiv von 0,9 mm Brennweite. Vergrößerung 210000fach, 60 kV.

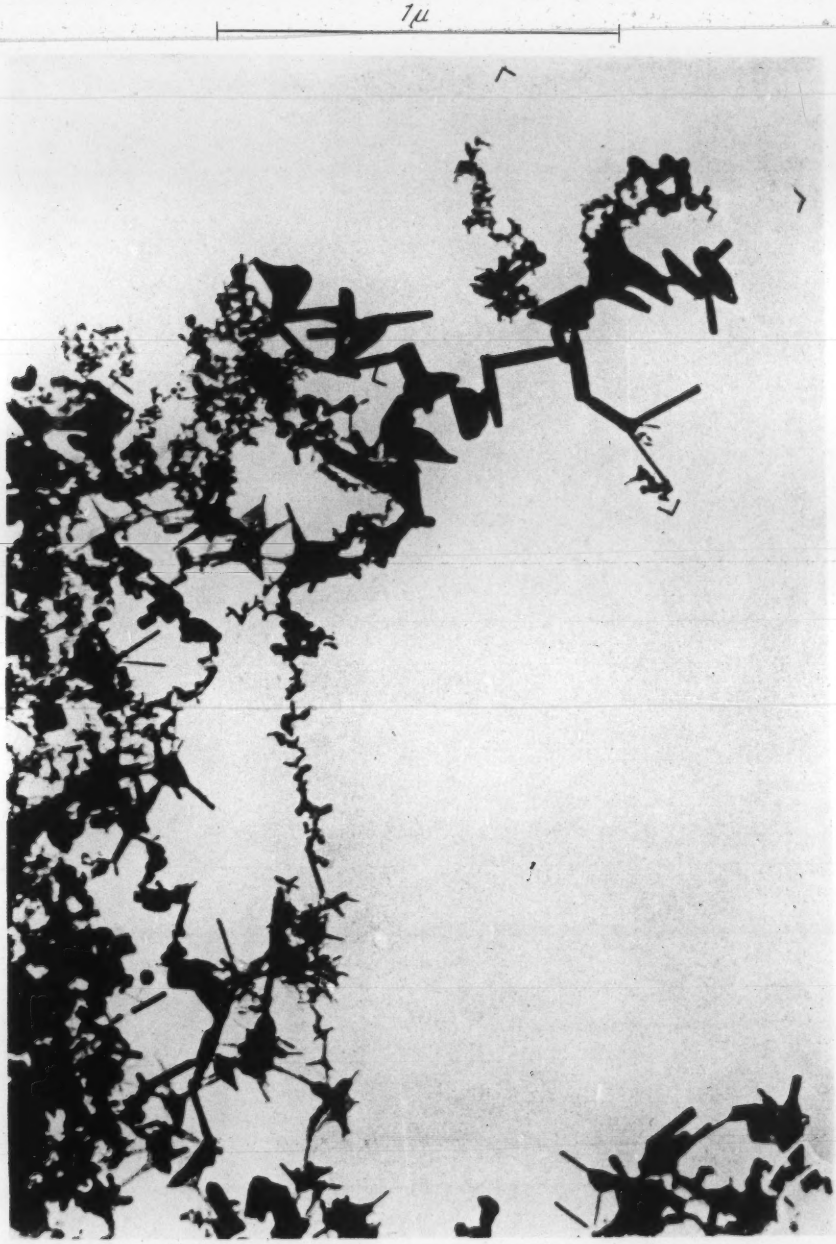


Fig. 5B. Die Kristallgruppe der Fig. 5A ist auf diesem 75000fach vergrößerten Übersichtsbild oben rechts vor der Kohlensäureeinwirkung abgebildet.

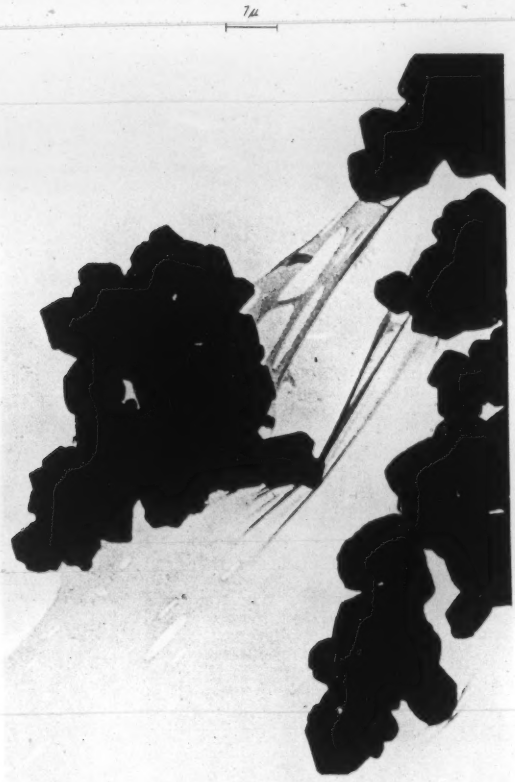


Fig. 6. Mit dem elektrostatischen Übermikroskopobjektiv im Universal-Elektronenmikroskop bei 50 kV Strahlspannung erhaltenes Bild von kristallinem und von einer gerissenen Kollodiumfolie getragenem Metallpulver. Vergrößerung 10000fach.

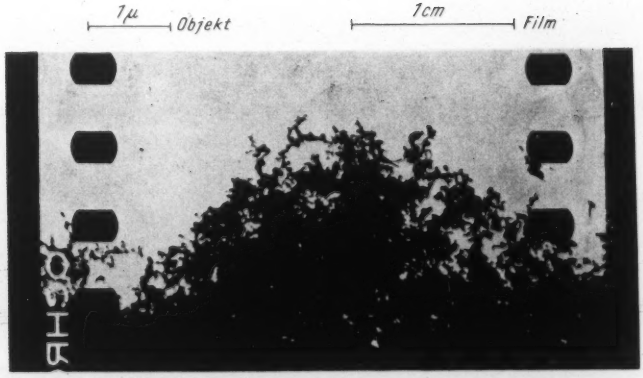


Fig. 8. Elektronenaufnahme eines Metalloxydrauches auf einem normalen Filmband bei 60 kV. Vergrößerung 15000fach.

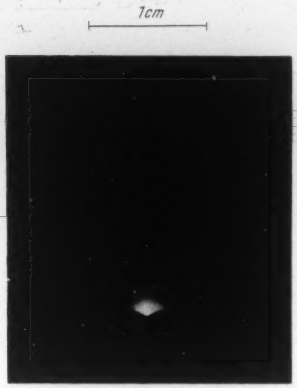


Fig. 9. Beugungsbild eines Glimmerpräparates mit Abschattung des Durchstoßpunktes (60 kV, Schumann-Platte, $^1/_2$ Sekunde).

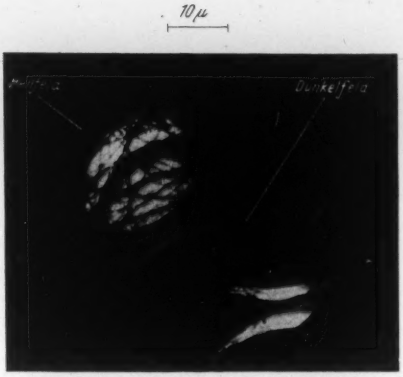


Fig. 10. Hellfeld- und Dunkelfeldübersichtsbild desselben (im Lichtmikroskop völlig gleichmäßig bläulich erscheinenden) Glimmerpräparates. Nur ein kleiner, im Hellfeld abgebildeter Teil des Gesichtsfeldes trägt zum Beugungsdiagramm bei.

Fig. 11. Im Universal-Elektronenmikroskop gewonnene Beugungsdiagramme einer auf dünner Al_2O_3-Folie aufgedampfter Lithiumfluoridschicht von etwa 200 mμ Dicke (etwa 140 kV, Schumann-Platte, $^1/_4$ Sekunde).

A = Diagramm ohne Objekterhitzung;
B = Diagramm nach Erhitzung auf 400° C;
C = Diagramm nach weiterer Erhitzung auf 800° C.

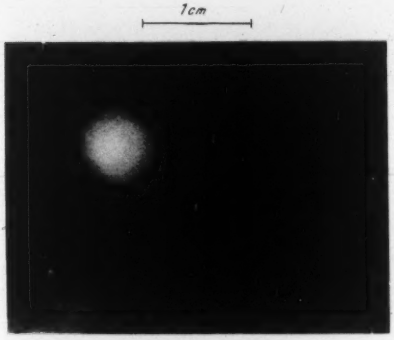


Fig. 11 A.

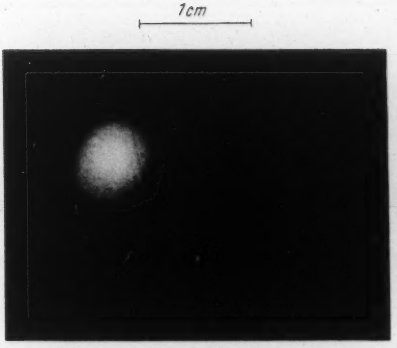


Fig. 11 B.

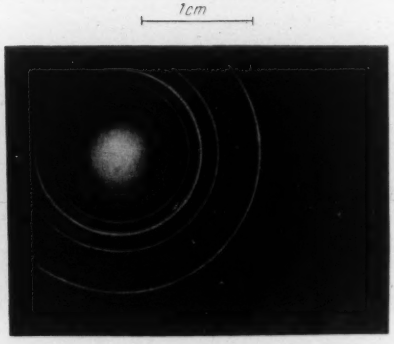


Fig. 11 C.

die förderliche[4]) Vergrößerung für diese Aufnahme höchster Auflösung (gerade) noch nicht überschritten zu sein. Diese Photographie zeigt eindrucksvoll, daß das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes heute wirklich im Verhältnis 1:100 besser ist als das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes. Deutlich ist auf dieser Abbildung neben anderen Strukturierungen[5]) die Abrundung aller scharfen Kristallkanten (Wirkung der Oberflächenspannung!) zu sehen. Die gleiche Kristallgruppe vor Einleitung der Reaktion ist auf dem Übersichtsbild Fig. 5B oben rechts mit photographiert.

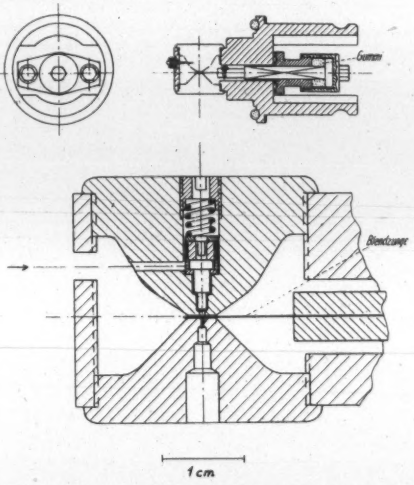


Fig. 4. Die Bauweise des Hauptobjektives mit 0,9 mm Brennweite bei Strahlspannungen bis zu 70 kV.

Mitte 1939 beschrieb der Verfasser zum ersten Male die Konstruktion eines elektrostatischen Übermikroskopobjektives[7]). Eine sehr ähnliche Linsenform hat inzwischen in dem elektrostatischen Übermikroskop von H. Mahl[8]) größere Bedeutung erlangt. Schon in der ersten Mitteilung über das Universal-Elektronenmikroskop wies der Verfasser darauf hin, daß die Abbildungsgüte der elektrostatischen Linse nicht die Abbildungsgüte der kurzbrennweitigen magnetischen Objektive erreicht und daß daher die letzteren im praktischen Betrieb fast ausschließlich benutzt werden.

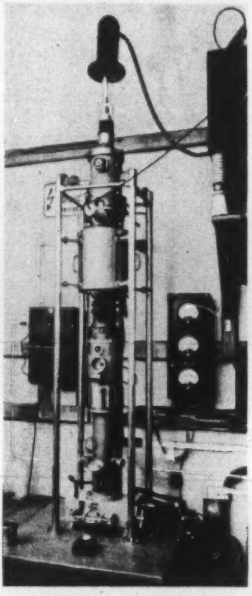


Fig. 7. Ansicht des Universal-Elektronenmikroskops bei Betrieb mit dem elektrostatischen Objektiv des Verfassers.

Das Zusammenwirken der verschiedenen angedeuteten Maßnahmen, die völlige Erschütterungsunempfindlichkeit der Mikroskopkonstruktion und die besonders sorgfältige magnetische Schirmung führen dazu, daß ziemlich systematisch Aufnahmen höchster Auflösung (2,2 mμ)[6]) erhalten werden.

Fig. 6 zeigt ein mit dem früher beschriebenen elektrostatischen Objektiv im Universal-Elektronenmikroskop erhaltenes Elektronenbild. Ähnliche Bildschärfen sind bei einer Anzahl weiterer, mit elektrostatischer Linse gewonnener

4) A. Köhler, Abbildung und Auflösungsvermögen im Mikroskop. Zeiß-Nachr. **3**, H. 1/5, 2, 1939.

5) Vgl. M. von Ardenne, Über Versuche zur Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebenen geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop. Naturwiss. **29**, H. 52, 780, 1941.

6) M. von Ardenne, Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen. Physik. Zeitschr. **42**, H. 4/5, 72, 1941.

7) M. von Ardenne, Über eine elektrostatische Hochspannungslinse kurzer Brennweite. Naturwiss. **27**, H. 36, 614, 1939.

8) H. Mahl, Über das elektrostatische Elektronenmikroskop hoher Auflösung. Zeitschr. f. techn. Phys. **20**, H. 11, 316, 1939.

Bilder festgestellt worden. Bei der genannten Strahlspannung liefert das benutzte Objektiv Bilder, die bei normaler Mikroskopevakuierung genau so stabil stehen wie die mit magnetischen Linsen erzeugten Bilder. Die Ansicht des Universal-Elektronenmikroskops bei Betrieb mit elektrostatischer Linse zeigt Fig. 7.

Zur Untersuchung von Objekten, die gegen die Elektronenstrahlung empfindlich sind, ist auch beim normalen Universal-Elektronenmikroskop jenes Objektiv mit Objektabschattung einsetzbar, das im 200-kV-Elektronenmikroskop sogar die Beobachtung des Ablaufes von Lebensvorgängen gestattet hat. Mit Hilfe einer anderen Objektpatrone wird dann die Objektivbrennweite auf 2 mm herabgesetzt. Auch die in letzter Zeit entwickelte Objekterhitzungseinrichtung[9]) kann wahlweise in beide Instrumente eingesetzt werden. Durch die Objekterhitzungseinrichtung, die mit Spezial-Objektträger arbeitet, gelingt die ununterbrochene Beobachtung des gleichen Objektausschnittes auf dem Leuchtschirm bis zu Temperaturen von 2000°. Die bei dem Universal-Elektronenmikroskop vorhandene Reihenbildkamera erlaubt zwar die Herstellung von vier bzw. acht verschiedenen Temperaturstufen zu geordneten Aufnahmen des gleichen Objektausschnittes ohne Ausschleusung der Kassette. Die Leuchtschirmbeobachtung zeigt jedoch bei der Erhitzung vieler Objekte eine solche Fülle von Erscheinungen und häufig so intensiven Bewegungen im Präparat, daß der Wunsch nach Entwicklung einer Vakuumfilmkamera auftauchte. Um zu prüfen, ob das Auflösungsvermögen handelsüblicher Filme für Elektronen der benutzten Geschwindigkeit ausreicht, wurden Elektronenbilder auf Normalfilmstreifen aufgenommen. Fig. 8 bringt die Vergrößerung eines bei 60 kV gewonnenen Filmbildchens. Man erkennt, daß die Bildgüte für sehr viele Forschungsaufgaben vollständig ausreicht, zumal das bewegte Bild stets etwas schärfer zu wirken pflegt als ein ruhendes einzelnes Bild. Nach diesen Vorversuchen und nachdem sich bestätigte, daß die im Elektronenmikroskop zur Verfügung stehende Kathodenstrahlenergie ausreicht, um beispielsweise 24 Bilder pro Sekunde aufzunehmen, ist für die Universal-Elektronenmikroskope eine Filmkamera für Normalfilm konstruiert worden, die seitlich an die Plattenschleuse angesetzt werden kann. Hierzu ist es nur notwendig, den Kassettenschlitten mit der Schleusenplatte aus dem Kamerakasten zu entfernen. Die Filmkamera besitzt Kassetten mit einem Fassungsvermögen von 60 m Film, um mit einer Filmladung mehrere Untersuchungen vornehmen zu können. Die Gasabgabe dieser Filmmenge ist größer als die Gasabgabe der Innenwandung des unteren Mikroskopteiles, so daß auf die Anbringung einer Schleuse verzichtet werden kann. Über eine besondere Optik kann das Heizamperemeter im Stromkreis der Objekterhitzungseinrichtung mitphotographiert werden. Diese Aufnahme erfolgt an einer Stelle, wo der Film noch kontinuierlich läuft, und zwar durch Auslösung einer das Amperemeter kürzer als 10^{-5} sec beleuchtenden Stoßgasentladungslampe. Die Kamera ist weiter so eingerichtet, daß nach Herausnahme der oben mit Leuchtschirmsubstanz versehenen Umlaufblende und der Filmfensterblende auch stehende Bilder mit Leicaformat registriert werden können. In dieser Form ermöglicht die Vakuumfilmkamera das Photographieren fast beliebig langer Bildreihen. — Die schon erwähnte Belegung der Umlaufblende mit Leuchtschirmsubstanz erlaubt die fortlaufende visuelle Beobachtung des Objektes während der Filmaufnahme über den normalen Einblick zur Endbildbeobachtung. Die Mitteilung weiterer Einzelheiten über die Kamerakonstruktion soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Wie E. Ruska[10]) gezeigt hat, eignet sich das Übermikroskop hervorragend zur Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen. Bei Vorhandensein von Folienpräparaten kann mit seiner Hilfe kurz nacheinander das Beugungsdiagramm und das elektronenmikroskopische Bild des gleichen Präparates gewonnen werden. Vor einiger Zeit[11]) hat der Verfasser eine Anordnung mit zusätzlichem kurzbrennweitigem Kondensor angegeben, um darüber hinaus Beugungsdiagramme bestimmter kleiner Bezirke des Gesichtsfeldes herzustellen. Eine photographische Registrierung der visuell beobachteten Beugungsdiagramme wurde damals nicht durchgeführt, weil die gegebene relativ enge Bohrung der Pole des Projektionslinsenmagneten die Aufnahme von Beugungsdiagrammen mit der normalen Endbildkamera nicht zuzulassen schien. Seither wurde jedoch erkannt, daß diese Schwierigkeit zu umgehen ist, indem der Doppelpolschuhlinseneinsatz oder auch der normale Objektiveinsatz an Stelle des Projektionspol-

9) M. von Ardenne, Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Kolloid Zeitschr., **97**, H. 3, 257, 1941.

10) E. Ruska, Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen im Übermikroskop. Wissenschaftl. Veröffentlichungen a. d. Siemenswerken, Werkstoffsonderheft, S. 372, 1940.

11) M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskop mit wahlweiser einschaltbarer Elektronensonde zur Herstellung von Elektronenbeugungsdiagrammen bestimmter kleiner Bezirke des Gesichtsfeldes. Zeitschr. f. Phys. **117**, H. 7/8, 515, 1941

schuheinsatzes in das Projektionssystem eingeschoben wird. Bei dieser Betriebsweise kann weiter durch Eindrehen der Lichtmikroskopeinheit für Projektionsbildbeobachtung der Durchstoßpunkt im Beugungsdiagramm abgeschattet werden. Ein auf diese Weise gewonnenes Bild eines Glimmerpräparates zeigt Fig. 9. Aus der Punktschärfe im Diagramm und aus dem völlig gleichmäßig bläulichen Aussehen der Glimmerlamelle im Lichtmikroskop folgt, daß es sich hier um ein ungewöhnlich ebenes und gleichmäßiges Glimmerpräparat handelt. Trotzdem erscheinen im Hellfeld- und im Dunkelfeldbereich des nach Einschaltung des Projektionsspulenstromes erhaltenen Übersichtsbildes Fig. 10 charakteristische Schwärzungslinien. Es sind dies dieselben Linien, die bei der elektronenmikroskopischen Abbildung kristalliner Lamellen schon früher[12]) beobachtet worden sind.

Mit der Objektschwenkeinrichtung des Stereoeinsatzes können Beugungsdiagramme bei streifendem oder gegen das Objekt geneigten Strahleinfall erhalten werden.

Durch Aufsetzen einer feinen (wenige Mikron großen) Blende auf die Schneide des Objektiveinsatzes mit Objektabschattungsvorrichtung lassen sich auch ohne den Einsatz mit kurzbrennweitigem Kondensor Feinstrahldiagramme bestimmter, im Übersichtsbilde als Hellfeldbereich erkennbarer Bezirke aufnehmen.

Eine besonders wichtige Kombination liegt in der Verwendung der Objekterhitzungseinrichtung für Elektronenbeugung. So zeigt Fig. 11 die Änderung der Beugungsdiagramme einer im Vakuum auf eine dünne Aluminiumoxydfolie aufgedampften Lithiumfluoridschicht bei Erhitzung bis auf 800° C. Die Objektivblende ist hier, um eine Begrenzung des Beugungskegels zu vermeiden, mit Hilfe des Blendzungentriebes herausgedreht worden. Während zunächst ohne Erhitzung die etwa 200 $m\mu$ dicke Schicht gemäß Fig. 11 (*A*) nur sehr schwache Ringe und eine ziemlich starke diffuse Streuung ergibt (sehr kleine Kristalle!), springt bei Erreichen von etwa 400° C das Diagrammaussehen schlagartig in das Bild Fig. 11 (*B*) über. Wir sehen hier ein Übergangsstadium, in dem sich die Umwandlung in ein anderes Gitter anbahnt. Bei weiterer Erhitzung bis auf 800° C nähert sich der Diagrammcharakter stetig dem Aussehen von Fig. 11 (*C*). Aus ihm können wir auf das Vorhandensein gut definierter Kristalle mit kubischem Gitter schließen. Die oben erwähnte Vakuumfilmkamera dürfte in Verbindung mit der Objekterhitzungseinrichtung nicht nur für die großen Themen der Erhitzungsübermikroskopie wertvolle Dienste leisten, sondern auch für die synchrone Registrierung der Elektronenbeugungsdiagramme. Bei Leicaformat und etwas exzentrischer Lage des nullten Maximums ist trotz der relativ langen Bildweite der Projektionsstufe (Beugungslänge) die Aperturbegrenzung des Beugungskegels noch so bemessen, daß mit 150–200 kV Strahlspannung aus den Filmregistrierungen Netzebenenabstände bis herab zu etwa 1 Å untersucht werden können.

Für wirksame Unterstützung der besprochenen Entwicklungsarbeiten hat der Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Professor P. Thiessen, zu danken.

Berlin-Lichterfelde, im November 1941.

(Eingegangen 15. November 1941)

Über den Ort der Fizeauschen Interferenzen bei großem Gangunterschied

Von G. Hansen

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Zeiss-Werke)

Daß die Sichtbarkeit der Fizeauschen Streifen gleicher Dicke von Ort und Größe der Blende des Betrachtungsapparates abhängt, ist bekannt (vgl. K. Exner, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes von E. Verdet, I, 72, 1881). Um die Verhältnisse übersichtlich zu gestalten, ist es zweckmäßig, zwischen die Blende des Betrachtungsapparates und die Keilplatte eine Sammellinse zu setzen, derart, daß sich die Blende im Brennpunkt dieser Linse befindet. Bei verschwindend kleinem Keilwinkel werden dann am Ort der Blende die Lummer-Haidingerschen Ringe gleicher Neigung abgebildet, die im Unendlichen liegen. Ist der Keilwinkel so groß, daß sich innerhalb des wirksamen Teiles der Keilplatte der Wegunterschied in Richtung senkrecht zur Keilkante gerade um eine ganze Wellenlänge verändert, so sind die von den verschiedenen Teilen der Keilplatte herrührenden Ringsysteme nicht mehr beobachtbar, weil sie sich gegenseitig überdecken. Die günstigsten Betrachtungsverhältnisse für die Fizeau-Streifen, die bekanntlich in der Nähe der Begrenzungsflächen des Keiles liegen, sind dann vorhanden, wenn die Richtung der Flächennormalen im wesentlichen mit derjenigen der Verbindungslinie Linsenmitte–Blendenmitte übereinstimmt. Je größer die mittlere Dicke D des Keiles ist, desto enger liegen die Ringe des Lummer-Hai-

12) Vgl. z. B. M. von Ardenne, Über das Auftreten von Schwärzungslinien bei der elektronenmikroskopischen Abbildung kristalliner Lamellen. Zeitschr. f. Phys. **116**, H. 11/12, 736, 1940.

dingerschen Ringsystems. Die Fizeau-Streifen erscheinen deutlich, wenn der Wegunterschied für die Interferenzen gleicher Neigung zwischen der Mitte der Betrachtungsblende und ihrem Rand ein Viertel der Wellenlänge nicht überschreitet. Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Durchmesser p' der Betrachtungsblende und der Wellenlänge λ des benutzten Lichtes, der Brennweite f der Betrachtungslinse und der mittleren Dicke des Keiles:

$$\frac{p'}{f} = \sqrt{\frac{\lambda}{D}}$$

(Vgl. W. Kösters, Prüfung von Johannson-Endmassen mit Lichtinterferenz, Feinmech. u. Präzis. *1*, 39, 1922).

Bezüglich des Ortes der Fizeau-Interferenzstreifen wird im allgemeinen gesagt, daß sie bei Beobachtung in der Flächennormalen in der Ebene des Keiles selbst lägen. Das ist bei dünnen Keilen eindeutig. Es kommen aber Betrachtungsverhältnisse vor, bei denen man sich

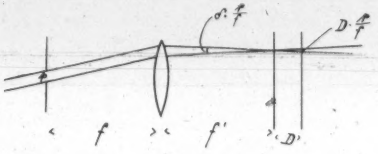


Fig. 1

mit dieser Aussage nicht zufrieden geben kann, z. B. werden bei der Messung von Parallelendmassen bei Längen bis zu 20 cm Fizeau-Streifen an Keilen beobachtet, deren Dicke eben diesen Betrag aufweist. G. Krause (Ann. d. Phys. *48*, 1037, 1915) behandelt Interferenzerscheinungen beim Michelson-Interferometer und sagt dabei, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen in der Ebene des einen der beiden Spiegel lägen, daß aber die Erscheinung keineswegs scharf bestimmbar, sondern vielmehr in einem relativ großen Raum zu beiden Seiten des Spiegels mit gleicher Deutlichkeit zu sehen sei. Die Beobachtungsverhältnisse bei Krause entsprechen nicht dem oben angenommenen. Die von ihm beschriebenen Interferenzen sind weder reine Fizeau-Streifen noch Kurven gleicher Neigung. Diese Untersuchung gibt also keine Antwort auf die Frage nach der Lage der Interferenzen an dicken Keilen. Wenn, wie es bei der technischen Prüfung von Parallelendmassen der Fall ist, die Fizeauschen Streifen in den beiden Ebenen, die sie erzeugen, gleich gut beobachtbar sein sollen, muß die Schärfentiefe der Betrachtungseinrichtung durch Verkleinerung der Blende entsprechend groß gemacht werden. Während uns die oben angegebene Beziehung einen Wert p' für den Blendendurchmesser liefert, können wir einen anderen Wert p für den Blendendurchmesser aus der Bedingung für die Schärfentiefe erhalten.

Wir nehmen an, daß sich die eine der beiden Keilflächen im vorderen Brennpunkt der Betrachtungslinse befindet und daß der Abstand D der zweiten Keilfläche von der ersten klein ist gegenüber der Brennweite der Linse. Die Beleuchtungseinrichtung ist in der Figur nicht dargestellt, sie besteht aus einer Strahlenteilungsvorrichtung zwischen der Linse und dem Keil. Wenn die eine Begrenzungsfläche des Keiles im vorderen Brennpunkt der Linse angeordnet ist, erscheint sie scharf in der Bildebene einer Betrachtungseinrichtung, die wir uns links von f zu denken haben, z. B. einer auf unendlich eingestellten photographischen Kamera oder des menschlichen Auges. Einem Punkt in der ersten Keilfläche entspricht auf der zweiten Keilfläche ein Zerstreuungskreis vom Durchmesser $D \cdot \frac{p}{f}$, wie aus der Figur abzulesen ist. In der Betrachtungsapparatur erscheint der Zerstreuungskreis unter dem Winkel $\alpha = D \cdot \frac{p}{f^2}$. Diesen Winkel haben wir nun mit demjenigen zu vergleichen, der der Halbwertsbreite der Beugungsfigur entspricht, die durch den Durchmesser der Blende p gegeben ist. Dieser Beugungswinkel ist $\alpha' = \frac{\lambda}{p}$. Durch Gleichsetzen von α' mit α erhalten wir ein Wertepaar D, p, das uns zu jeder Keildicke denjenigen Durchmesser der Blendenöffnung liefert, für welchen die Unschärfe an der zweiten Keilfläche von der Größenordnung der Beugungsbreite, also nicht merklich ist. Es ergibt sich:

$$D \cdot \frac{p}{f^2} = \frac{\lambda}{p} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{f} = \sqrt{\frac{\lambda}{D}}$$

Wir sehen also, daß die beiden Überlegungen über die größten zulässigen Blendendurchmesser zum gleichen Ergebnis führen. Das bedeutet aber: Wenn der Blendendurchmesser so gewählt wird, daß überhaupt kontrastreiche Fizeausche Streifen beobachtet werden können, ist die Schärfentiefe der Betrachtungseinrichtung gerade so groß, wie es dem Abstand zwischen den beiden Begrenzungsflächen des Keiles entspricht. Eine Angabe über den Ort der Fizeauschen Streifen ist also grundsätzlich unbestimmt um einen Betrag, der so groß ist wie die Keildicke.

Jena, November 1941.

(Eingegangen 18. November 1941)

Weitere Untersuchungen organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung

Neue Ergebnisse bei einigen Mono- und Diderivaten des Benzols

Von H. Schüler und A. Woeldike

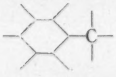
(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem)

Mit Tafel V–VII

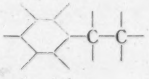
Zusammenfassung: Mit Hilfe einer kürzlich beschriebenen Entladungsröhre, die es ermöglicht, organische Substanzen durch Elektronenstoß anzuregen, so daß typische Spektren dieser Substanzen beobachtet werden, werden hier einige Monoderivate des Benzols, und zwar: Toluol, Äthylbenzol, normal-Propylbenzol und iso-Propylbenzol, und die drei Diderivate: meta-, ortho- und para-Xylol untersucht. Diese Substanzen zeigen im Ultravioletten die der Absorption entsprechenden Emissionsspektren. Darüber hinaus werden neue Emissionsspektren im Sichtbaren ($\lambda = 3900$–5700 ÅE) beobachtet. Aus der Eigenschaft und dem Verhalten dieser Spektren wird geschlossen, daß die untersuchten Benzolderivate im angeregten Zustand derart zerfallen können, daß der Molekülkomplex C_6H_5 angeregt zurückbleibt. Aus rein spektroskopischen Daten wird beim Toluol die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom Benzolring zu ≤ 57000 cal/Mol errechnet. Weiter zeigt ein Vergleich der Intensitäten verschiedener Spektren, daß die Ausbeute des Elektronenstoßes entsprechend den verschiedenen Stellungen der Substituenten bei den Diderivaten recht unterschiedlich ist. Schließlich wird eine Erklärung dafür gegeben, warum beim Benzol und den Monoderivaten mit den Substituenten Cl, Br, OH, CN, NH_2 keine sichtbaren Spektren dieser Art auftreten.

In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten, in denen wir die Anregung organischer Moleküle durch Elektronenstoß behandelt haben (Arbeit Nr. I: Physik. Zeitschr. **41**, 381, 1940; Arbeit Nr. II: Physik. Zeitschr. **42**, 390, 1941), seien hier die Resultate der Untersuchungen an einigen Mono- und Diderivaten des Benzols mitgeteilt. Mit der in Arbeit Nr. II beschriebenen Röhre sind folgende Monoderivate untersucht worden:

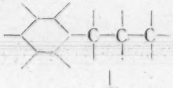
1) Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$



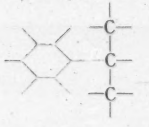
2) Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$



3) normal-Propylbenzol $n\text{-}C_6H_5 \cdot C_3H_7$



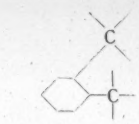
4) iso-Propylbenzol $i\text{-}C_6H_5 \cdot C_3H_7$



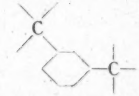
Bei den Diderivaten handelt es sich um:

1) para-Xylol $p\text{-}C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$

2) ortho-Xylol $o\text{-}C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$



3) meta-Xylol $m\text{-}C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$



1. Befunde

Bei all den genannten Substanzen wurden im Ultravioletten im Gebiet von λ 2600–3400 ÅE Banden und Kontinuum beobachtet, und zwar liegen die Banden im violetten Teil und im Anschluß daran nach Rot zu das Kontinuum, das unter Umständen sich nach Violett so weit erstreckt, daß es das gesamte Bandengebiet überlagert. Am ausgeprägtesten sind die Banden beim Toluol und para-Xylol, bei den anderen genannten Substanzen sind die Banden im allgemeinen diffuser, und das darüber gelagerte Kontinuum[1]) tritt stärker hervor. Allgemein finden wir hier, daß die Gesamtintensität der Emission im Ultraviolett abnimmt, je schwerer der Substituent wird. Ein Vergleich mit den Absorptionsspektren zeigt, daß wir hier die entsprechende ultraviolette Emission vor uns haben. Nach allem, was man bisher weiß, sind diese Spektren auf die Anregung des Elektronenzustandes des Benzolringes zurückzuführen. Daß wir den Absorptionsspektren analoge Emissionsspektren finden, ist nicht selbstverständlich. So haben wir in Arbeit Nr. II darauf hingewiesen, daß beim Chlorbenzol C_6H_5Cl und Brombenzol C_6H_5Br das dem Absorptionsspektrum entsprechende ultraviolette Emissionsspektrum nicht beobachtet wird.

Über diese Befunde hinausgehend haben wir bei den untersuchten Substanzen im Spektralbereich $\lambda = 3900$–5700 ÅE – also im Sichtbaren – neue charakteristische Bandenspektren beobachtet. Diese Spektren ändern ihre Intensität nicht, wenn man das

1) Es sei hier betont, daß wir diese Kontinua nicht als Zerfallskontinua ansehen, weil sie dann entsprechend den großen Dissoziationsenergien im Grundzustand der Moleküle (2,5–4,5 V) viel weiter im Rot liegen müßten. Wir sind eher geneigt, sie mit der freien Beweglichkeit des jeweiligen Substituenten am Benzolring in Zusammenhang zu bringen.

Krypton als Trägergas der Entladung durch Wasserstoff ersetzt (Deutung siehe weiter unten). In Fig. 1 (Tafel V), Spektrum a, ist das sichtbare (grüne) Spektrum des Toluols aufgenommen. Bemerkenswert ist die Schärfe der Bandenkanten. In Fig. 2 (Tafel VI), Spektrum a, ist mit einem anderen Spektrographen kleinerer Dispersion das gleiche Spektrum mit schwächerer Belichtung wiedergegeben. Die stärksten, charakteristischsten Bandenkanten sind bezeichnet worden, und zwar $\lambda = 4477{,}5$ und 4674,8 ÅE. Da hier die Platten nicht für Grün sensibilisiert waren, erscheinen die weiter nach Grün liegenden Banden nicht. Zum Vergleich dienen Quecksilberlinien. Beim Äthylbenzol, dessen Spektrum in Fig. 2b wiedergegeben ist, taucht nun ein Spektrum auf, das mit dem grünen Toluolspektrum vollkommen identisch ist. Eine Fortführung der Versuche mit n-Propylbenzol (Fig. 2c) zeigt auch hier das gleiche grüne Spektrum wie bei den beiden anderen Substanzen. Nur tritt hier ein weiter im Blau liegendes, anders geartetes neues Spektrum auf (die Banden sind hier im Vergleich zu denen des Toluols wesentlich diffuser). Die Lage der drei ersten Hauptemissionskanten dieses blauen Spektrums wurden bestimmt zu $\lambda = 3970{,}3$, 4263,0 und 4597,4 ÅE. Eine Nachprüfung beim Äthylbenzol und Toluol ergab, daß auch dort dieses blaue Spektrum vorhanden ist, aber mit viel geringerer Intensität. Beim Äthylbenzol, Fig. 2, Spektrum b, sind noch Andeutungen davon vorhanden. Beim Toluol, Fig. 2, Spektrum a, ist nichts mehr zu erkennen. Lediglich auf sehr stark belichteten Aufnahmen glauben wir auch beim Toluol Anzeichen dieses blauen Spektrums festgestellt zu haben. Im i-Propylbenzol ist das grüne Spektrum ganz verschwunden, und wir erhalten nur das blaue. Wir nahmen zuerst an beim Äthylbenzol und n-Propylbenzol, wo das grüne und blaue Spektrum gemischt auftreten, daß es sich hier um eine Verunreinigung der Substanzen handeln könnte. Aber bald stellten wir fest, daß sich der Anteil des grünen und blauen Spektrums beim Äthylbenzol und n-Propylbenzol durch die Versuchsbedingungen variieren läßt, und zwar war bei der konstanten Stromstärke von 6 mA der Eigendampfdruck der Substanz anscheinend bestimmend. Bei höherem Eigendampfdruck der Substanz erhielten wir nämlich das blaue, bei geringerem Dampfdruck das grüne Spektrum. Die in Fig. 2 reproduzierten Aufnahmen zeigen die Spektren, wie sie sich bei einem mittleren Dampfdruck ausbilden. Weiter ließen spezielle Versuche beim normal-Propylbenzol erkennen, daß wir eine bestimmte Menge der Substanz vom Anfang bis zum Ende des Versuches einmal bei geringem Dampfdruck mit grünem Spektrum, das andere Mal bei höherem Dampfdruck mit blauem Spektrum brennen lassen konnten. Damit schien der Verdacht, daß es sich um Verunreinigungen handelte, ausgeschlossen. Aber noch besser wurde dieser Verdacht widerlegt durch die Beobachtungen an den p-, o-, m-Xylolen. Hier beobachten wir unter den gleichen Bedingungen (Variation des Druckes), wie sie beim Äthylbenzol und n-Propylbenzol angegeben sind, grünes oder blaues Leuchten. Was die grünen Spektren (siehe Fig. 1, Spektrum b: para-Xylol, c: ortho-Xylol und d: meta-Xylol) bei den Xylolen anbetrifft, so liegen sie in dem gleichen Spektralbereich wie Toluol, sind aber nicht identisch mit dem Toluolspektrum, sondern jedes Xylolspektrum hat seine charakteristischen Banden, und der Beginn der einzelnen Spektren ist gegenüber Toluol mehr oder weniger weit nach langen Wellen verschoben; etwas Ähnliches findet man auch beim Vergleich der Ultraviolettspektren dieser Substanzen.

Von den blauen Spektren der Xylole haben wir bisher nur das blaue Spektrum des para-Xylols photographieren können (siehe Fig. 2c). Wir sehen hier, daß die Struktur des blauen para-Xylolspektrums offensichtlich ähnlich der Struktur der blauen Spektren der Monoderivate ist, nur sind die Hauptbanden (λ 3945, 4235 und 4560 ÅE) nach Violett verlagert und etwas diffuser. Die blauen Spektren vom o- und m-Xylol sind, nach der Farbe des Leuchtens der Entladung zu urteilen, bei hohem Eigendampfdruck auch vorhanden; doch sind sie wesentlich schwächer. Ihre Aufnahme erfordert relativ größere Substanzmengen, die zur Zeit nicht zur Verfügung stehen. Das blaue Spektrum der Monoderivate, das beim iso-Propylbenzol ziemliche Intensität besitzt, ist mit dem Dreiprismenapparat von Zeiss-Försterling und der Kamera $f = 84$ cm aufgenommen und in Fig. 3 (Tafel VII), Spektrum a und b wiedergegeben. An verschiedenen Stellen, vor allem in den Hauptbanden D und E, sind bereits Strukturen zu erkennen. Man sieht weiter, wie sich das gesamte Bandenbild der Strecke C–D auf der Strecke B–C wiederholt.

In Fig. 1 sei noch auf eine weitere Tatsache hingewiesen: Die grünen Spektren der Xylole sind unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen, d. h. es wurde die gleiche Substanzmenge verdampft bei gleicher Stromstärke (6 mA) und gleichem Dampfdruck des Trägergases ($H_2 \sim 0{,}05$ mm Hg-Druck). Wie man sieht, nimmt die Intensität der Spektren vom p-Xylol über o-Xylol zum m-Xylol erheblich ab. Der Effekt tritt noch stärker hervor, wenn man die Belichtungszeiten berücksichtigt. Danach ist p-Xylol sogar noch dreimal schwächer belichtet als m-Xylol.

Fig. 1. Die Spektren sind mit dem Dreiprismenspektrographen Zeiss-Försterling, Kamera $f=27$ cm aufgenommen und in 6facher Vergrößerung wiedergegeben. Als Vergleichsspektrum ist das Eisenspektrum mitaufgenommen worden. H_2 als Trägergas. Die in der Figur angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisenvergleichsspektrums. Leider sind die zugehörigen Markierungspunkte an den Eisenlinien bei der Reproduktion nicht mitherausgekommen. Trotzdem kann man sich über die Lage der Spektren hinreichend genau orientieren.

Fig. 2. Die Aufnahmen sind mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen auf einer Ultravioletplatte (daher keine Schwärzung im Grünen) aufgenommen und in 4-facher Vergrößerung wiedergegeben. Vergleichsspektrum: *Hg*-Bogen.

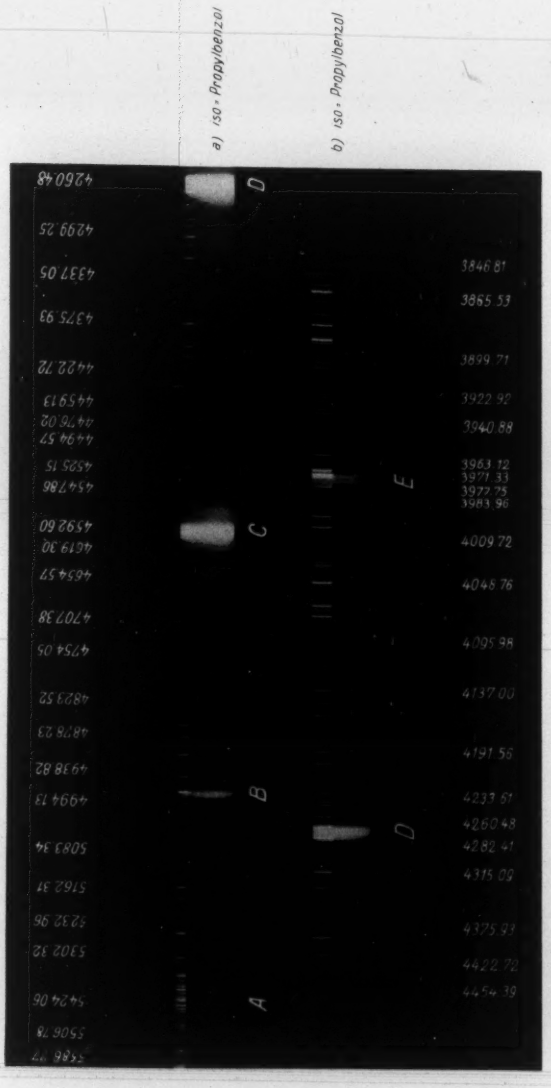


Fig. 3. Blaues Spektrum der Monoderivate des Benzols (Aufnahme einer Entladung mit iso-Propylbenzol). Dreiprismenapparat Zeiss-Försterling, Kamera $f = 8{,}4$ cm. Belichtungszeit: $a = 90$ Minuten, $b = 210$ Minuten. Vergleichsspektrum: Eisenbogen. Die in der Figur angegebenen Zahlen sind Wellenlängenangaben des Eisenvergleichsspektrums. Leider sind die zugehörigen Markierungspunkte an den Eisenlinien bei der Reproduktion nicht mitherausgekommen. Trotzdem kann man sich über die Lage der Spektren hinreichend genau orientieren.

Wir haben versucht, in Fig. 4 den gesamten Befund im Sichtbaren schematisch darzustellen. Als Abszisse sind die Wellenlängen in Ångström-Einheiten aufgetragen. Die Höhe der die Spektren darstellenden Rechtecke soll ein angenäherter Maßstab sein für die Intensität, mit der wir bei einem mittleren Druck die Spektren beobachten, und zwar gilt der Vergleich nur innerhalb der Monoderivate und innerhalb der Xylole. An Hand dieser Darstellung können wir zusammenfassend den Befund etwa folgendermaßen formulieren: Das Benzol zeigt im Rahmen der üblichen Intensitäten kein Spektrum im Sichtbaren. Die Monoderivate besitzen zwei verschiedene Spektren: ein grünes (*G*) und ein blaues (*B*). Das grüne Spektrum erscheint bei den leichteren Substituenten (Toluol) am stärksten. Seine Intensität nimmt über Äthylbenzol zum n-Propylbenzol ab; es wird nicht mehr beobachtet beim i-Propylbenzol. Umgekehrt ist das Verhalten des blauen Spektrums. Im i-Propylbenzol weist es seine größte Intensität auf und kann an dem anderen Ende beim Toluol gerade noch nachgewiesen werden. Die Diderivate (Xylole) haben auch grüne Spektren, aber hier unterscheiden sich, entsprechend der verschiedenen Lage der Substituenten am Benzolring, Lage und Aussehen der einzelnen Spektren voneinander und vom grünen der Monoderivate. Ebenfalls ist das Vorhandensein des blauen Spektrums beobachtet worden, und das beim p-Xylol erhaltene blaue Spektrum (B_{Pz}) zeigt seinerseits bis auf eine Violettverschiebung eine gewisse Ähnlichkeit in Struktur und Hauptschwingungsdifferenzen mit dem blauen Spektrum der Monoderivate. Mit der Höhe der Rechtecke der grünen Spektren in der Xylolreihe soll auch der oben erwähnte Befund zum Ausdruck gebracht werden, daß die Intensität der Spektren vom p-Xylol über o-Xylol nach dem m-Xylol sehr stark abnimmt.

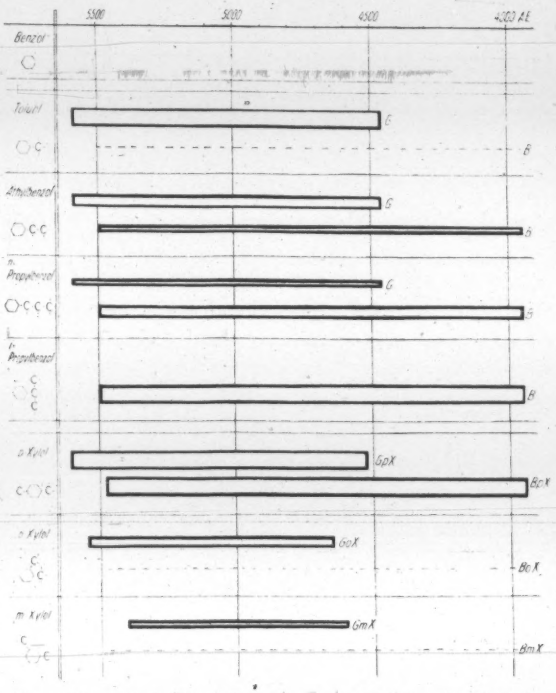


Fig. 4. Schematische Darstellung der neuen sichtbaren Spektren einfacherer Benzolderivate. Als Abszisse sind Wellenlängen aufgetragen, die Höhe der Rechtecke stellt einen Maßstab für die Intensität des einzelnen Spektrums bei mittlerem Eigendampfdruck der Substanz dar.

Es sei hier noch bemerkt, daß Austin und Black in einer Arbeit[2]), in der sie Toluol, Äthylbenzol und die Xylole mittels Teslaanregung untersuchten, diese sichtbaren Spektren überhaupt nicht erwähnt haben.

Zum Schluß des ersten Teils seien noch die Wellenlängen einiger markanter Banden der neuen Spektren wiedergegeben:

1. Monoderivate:

a) Grünes Spektrum	b) Blaues Spektrum	
λ in ÅE	λ in ÅE	Bezeichnung in Fig. 3
4477.5	3970.3	*E*
4492.7	4263.0	*D*
4054.6	4597.4	*C*
4074.8	4985.4	*B*
4888	5420.3	*A*
4902		

2. Diderivate:

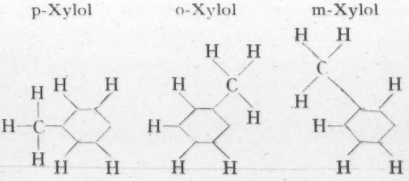
Blaues Spektrum (p-Xylol)
λ etwa
3945
4235
4560

2) J. B. Austin und I. A. Black, Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 4755, 1930.

2. Deutung der Befunde

Es soll hier nun versucht werden, die beschriebenen Befunde zu deuten. In der Arbeit Nr. II haben wir im Falle des Benzonitrils zeigen können (siehe dort Spektrum 1), daß sowohl in der Entladung mit Krypton als Trägergas als auch mit H_2 als Trägergas das Emissionsspektrum des Benzonitrils auftritt, daß aber beim Krypton noch relativ stark das Spektrum des Zyans beobachtet wird, was bei der Entladung mit H_2 praktisch wegfällt. Durch den Vergleich der Aufnahmen mit Kr und H_2 haben wir also die Möglichkeit, zu entscheiden, was man im erhaltenen Spektrum dem Elementarprozeß der Einwirkung des Elektrons auf das Molekül und was man anderen, sekundären Prozessen zuordnen muß. So zeigt sich beim Benzonitril in der Entladung mit Krypton, daß C_6H_5CN sich spaltet in C_6H_5 und CN, und daß CN wiederum in einem besonderen Prozeß durch Elektronenstoß angeregt wird. Dieser „Sekundär"-Prozeß bleibt bei der Anregung im Wasserstoff praktisch aus. Wenn wir diese Erfahrung an Benzonitril übertragen auf unseren jetzigen Befund, so bringt das unveränderte Auftreten der sichtbaren Spektren der hier untersuchten Benzolderivate, ob man nun Krypton oder Wasserstoff als Trägergas benutzt, die Notwendigkeit mit sich, die Anregung dieser Spektren als einen Elementarprozeß des Elektronenstoßes am Molekül zu deuten. Der zweite für die Deutung wichtige Punkt ist der, daß wir bei unseren verschiedenen Monoderivaten des Benzols identische Spektren erhalten, von denen nachgewiesen werden konnte, daß sie nicht von Verunreinigungen herrühren. Eine sehr naheliegende Erklärung dafür, daß man bei einem elementaren Anregungsprozeß die gleichen Spektren für verschiedenartige Moleküle, die aber alle einen gleichen Molekülbestandteil besitzen (C_6H_5), erhält, ist folgende: Die von uns untersuchten Benzolderivate werden durch Elektronenstoß angeregt, und wenn dann ein stabiler angeregter Zustand besetzt wird, erhalten wir beim Übergang des Elektrons in den Grundzustand das ultraviolette Emissionsspektrum. Wird nun aber dem Molekül vom Elektron Energie zugeführt, die den angeregten Molekülzustand in den Bereich der Prädissoziation oder noch besser der Dissoziation selbst bringt, dann wird das Molekül im angeregten Zustand zerfallen, wobei die Bruchstücke sowohl im angeregten als auch nicht angeregten Zustand zurückbleiben können. Da, wie wir gezeigt haben, es sich bei unseren Versuchen um einen Elementarprozeß der Molekülanregung handelt, so deuten die Spektren im Sichtbaren darauf hin, daß beim Zerfall mindestens einer der Molekülkomplexe im angeregten Zustand zurückbleibt; und aus der Identität der Spektren der Monoderivate (z. B. des grünen) folgt, daß es sich immer um den gleichen Molekülkomplex handelt, der beim Zerfall angeregt zurückbleibt, eine Bedingung, die hier nur der C_6H_5-Bestandteil erfüllen kann. Wenn wir uns also auf den Standpunkt stellen, daß unsere sichtbaren Spektren bei einem Molekülzerfall entstehen, der so vor sich geht, daß der den Benzolring enthaltende Molekülkomplex im angeregten Zustand zurückbleibt und anschließend leuchtet, dann sind als Träger der sichtbaren Xylolspektren Molekülbruchstücke folgender Konstitution anzusehen:

p-Xylol o-Xylol m-Xylol



Der Unterschied zwischen den Spektren der Monoderivate (z. B. den grünen) und denen der Diderivate (Xylole) ist bedingt durch die Anwesenheit der Methylgruppe und ihre Stellung zur H-Atomlücke.

Diese Erklärung macht es nun auch verständlich, daß die sichtbaren Spektren nicht in Absorption erscheinen.

Die Tatsache, daß wir in ein und derselben Substanz zwei verschiedene sichtbare Spektren (Grün und Blau) beobachten, legt es nahe, die Argumentierung in folgender Weise fortzusetzen: Bei dem durch Elektronenstoß hervorgerufenen Zerfall kann der Molekülkomplex, der den Benzolring enthält, in zwei verschiedenen Anregungszuständen zurückbleiben. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen ist klein und beträgt z. B. bei den Monoderivaten einige Zehntel eV. Bei der Frage nach dem Ursprung dieser beiden angeregten Niveaus muß man sich vor Augen halten, daß das blaue und das grüne Spektrum in der Struktur recht verschieden ist und daß die experimentelle Manipulation der Variation des Druckes der Substanz die Intensität der beiden Spektren zueinander ändert. Die Elektronen, die hier bei den Benzolderivaten für den Anregungsprozeß in Betracht kommen, sind die sechs Elektronen (π-Elektronen) im Ring, die die Doppelbindung bewirken und mit der unmittelbaren Ringbildung nichts zu tun haben. Wenn ihre Spins sich paarweise absättigen, ergeben sich Terme, die Singulettcharakter haben. Es besteht aber prin-

zipiell auch die Möglichkeit, daß die Spinsumme gleich eins bzw. zwei und drei wird, dann erhalten wir Terme mit höheren Multiplizitäten. An einen solchen Unterschied könnte man z. B. bei der Deutung des Ursprungs der grünen und blauen Spektren denken. In diesem Fall hätten beide Spektren den gemeinsamen Grundzustand, und man würde dann wohl a priori eine größere Ähnlichkeit in den Schwingungsdifferenzen bei ihnen erwarten, als man es zunächst ohne genauere Bandenanalyse feststellen kann.

Es gibt aber noch andere Deutungsmöglichkeiten. So könnte es sich vielleicht um eine Bildung von $C_6H_4^*$ (angeregt) handeln, wobei das frei werdende Wasserstoffatom sich an den Substituenten anlagert und z. B. beim Äthylbenzol dann C_2H_6 entsteht. Ob energetisch eine solche Auffassung zulässig ist, können wir aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Wir würden auch in diesem Fall eine größere Ähnlichkeit zwischen dem grünen und blauen Spektrum erwarten.

Es könnte sich aber auch — und dieser Standpunkt steht besonders zur Diskussion — um je zwei verschiedene Systeme sowohl für den Grund- als auch für den angeregten Zustand handeln, was bedingt sein könnte durch die Wechselwirkungen der sechs „freien" (π-) Elektronen, die dann hier mindestens zwei Endenergiezustände ergeben müssen, was auffällig wäre, weil bisher in den theoretischen Betrachtungen der Chemie nur mit einem Grenzzustand gerechnet wurde. Abschließend sei noch einmal betont, daß der Druckbereich, in dem wir die beiden Modifikationen beobachtet haben, relativ klein ist und zwischen einigen Hundertstel und einigen Zehntel Millimeter *Hg*-Druck liegt. Eine andere Änderung in den Spektren als diesen Übergang vom „Grün" zum „Blau" haben wir bei Druckvariation nicht beobachtet.

Auf Grund der Deutung unserer sichtbaren Spektren glauben wir noch Maximalwerte der Abtrennungsarbeit bei der Loslösung eines Substituenten vom Benzolring geben zu können. Am Beispiel des Toluols sei dies auseinandergesetzt. Bei etwa $\lambda = 2360$ ÅE (5,25 eV) wird in der Absorption Prädissoziation[3]) beobachtet, d. h. nach Aufnahme einer solchen Energie — sei es durch Licht, sei es durch Elektronenstoß — beginnt das $C_6H_5CH_3$ zu zerfallen. Aus unseren Betrachtungen wissen wir, daß der Zustand des Moleküls $C_6H_5^*$ (angeregt) + CH_3 sein muß; also $C_6H_5CH_3 + 5{,}25\text{ eV} = C_6H_5^* + CH_3$. Nun geht der angeregte Zustand nach Ausstrahlung einer Energie von 2,77 eV in den unangeregten Zustand über. Der Wert 2,77 eV entspricht der stärksten, kurzwelligen Bande des grünen Toluolspektrums. Wir können keinen großen Fehler machen, wenn wir gerade diese Bande dem reinen Elektronensprung im Spektrum zuschreiben; denn im allgemeinen sind ja die Übergänge zwischen den o–o Schwingungen am stärksten, wie aus den Molekülspektren bekannt ist. Nach der Abstrahlung des grünen Spektrums ist damit das Molekül $C_6H_5 \cdot CH_3$ zerfallen in zwei nicht angeregte Molekülkomplexe C_6H_5 und CH_3. Die übrigbleibende Energie:

$$5{,}25 - 2{,}77 = 2{,}48\text{ eV}$$

muß dann die Maximalenergie ergeben, die notwendig ist, um das $C_6H_5 \cdot CH_3$-Molekül in die beiden nicht angeregten Molekülbruchteile zu zerlegen, d. h. sie muß die obere Grenze für die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom Benzolring darstellen, die obere Grenze deswegen, weil unter Umständen noch etwas kinetische Energie infolge der Relativgeschwindigkeit der beiden Zerfallspartner in Rechnung zu setzen ist. Zusammenfassend läßt sich der Vorgang so darstellen:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + h\nu_{\text{Absorption}} = h\nu_{\text{Emission}} + C_6H_5 + CH_3 + E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{kinetisch}}$$

oder

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 5{,}25\text{ eV} = 2{,}77\text{ eV} + C_6H_5 + CH_3 + 2{,}48\text{ eV}.$$

2,48 eV stellt also die Summe von $E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{kinetisch}}$ dar. Für den Fall, daß $E_{\text{kinetisch}}$ gleich Null oder sehr klein ist, ergibt sich als obere Grenze für die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom Benzolring der Wert 2,48 eV oder rund 57000 cal/Mol. Dieser auf spektroskopischem Wege gefundene Wert steht nicht im Widerspruch mit ähnlichen Angaben, die auf andere Weise gefunden worden sind.

Es sei nun noch auf einen anderen Punkt hingewiesen. Wir haben weiter oben dargelegt, daß die Emissionsspektren im Ultraviolett schwächer werden, wenn wir von dem CH_3-Derivat zu den schwereren Derivaten C_2H_5 und C_3H_7 übergehen. Damit parallellaufend beobachten wir eine Intensitätszunahme der sichtbaren Spektren, d. h. ein Hervortreten des Zerfallsprozesses. Dieser Befund ist nun nach allem, was wir bisher in den verschiedenen Arbeiten auseinandergesetzt haben, nicht eine die Glimmentladung in ihrer Anwendung auf Anregung organischer Substanzen einengende Eigenschaft,

3) V. Henri und E. Walter, C. R. **176**, 746, 1923.

sondern er findet seine Ursache in den molekularen Verhältnissen selbst. Ähnlich liegen die Dinge auch bei den Xylolen, wo ja unter sonst gleichen Bedingungen die Intensität der grünen Spektren vom para-Xylol beginnend über ortho-Xylol zum meta-Xylol außerordentlich abnimmt, obwohl wir aus der gleichen Lage der grünen Spektren dieser Diderivate des Benzols auf sehr ähnliche energetische Verhältnisse schließen dürfen und nicht annehmen können, daß unter solch gleichen Umständen die Glimmentladung derartig starke Intensitätsunterschiede bedingen könnte. Wir sind auch hier wieder gezwungen, an eine spezifische Eigenschaft der Xylolmoleküle zu denken. Vielleicht könnte man von einem „Ausbeutefaktor" bei Elektronenstoßanregung sprechen. In der Chemie ist bekannt, daß z. B. bei der Nitrierung des Toluols überwiegend die para- und ortho-Verbindung und nur zu einem geringen Prozentsatz die meta-Verbindung entsteht. Es können hier wohl unmittelbare Zusammenhänge zwischen diesen beiden Erscheinungen bestehen, da ja auch bei den chemischen Umsetzungen die Elektronen in ihrer Wechselwirkung als Träger der Reaktionen anzusehen sind.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß wir solche Zerfallsprozesse, bei denen der Benzolring im angeregten Zustand zurückbleibt, weder beim Benzol noch beim Chlor-, Brombenzol, Phenol (C_6H_5OH), Benzonitril (C_6H_5CN) und Anilin ($C_6H_5NH_2$) gefunden haben. Offensichtlich reichen hier die bei einem Zerfall frei werdenden Energien nicht aus, um den C_6H_5-Rest anzuregen. In der gleichen Weise läßt sich auch das Fehlen des sichtbaren Spektrums beim Benzol selbst erklären. Die Prädissoziationsgrenze liegt hier etwa bei 2200 ÅE, das entspricht 5,63 eV. Die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms im Benzolring wird zu etwa 102000 cal/Mol angegeben, das sind ungefähr 4,42 eV. Bei einem Zerfall des Benzols in $C_6H_5 + H$ würden demnach $5{,}63 - 4{,}42 = 1{,}21$ eV für die Anregung des C_6H_5 zur Verfügung stehen. Wir wissen aber vom Toluol (siehe oben), daß dazu 2,77 eV nötig sind. Man sieht also aus diesen Energiebeziehungen, daß $C_6H_5^*$ (angeregt) hier nicht entstehen kann.

Die Analyse unserer sichtbaren Spektren, besonders des grünen Spektrums beim Toluol, gibt die Möglichkeit, Schwingungsfrequenzen von Molekülkomplexen festzulegen, von denen man kein Raman-Spektrum herstellen kann. Eine Erweiterung des hier gegebenen Gesichtspunktes dürfte durch Untersuchungen mit Hilfe dieser Anregungsmethode im Gebiete des kurzwelligsten Ultravioletts, dem Schumann-Gebiet, zu erwarten sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei nicht nur für die Bereitstellung der benötigten Apparate, sondern auch für die Zuweisung weiterer Geldmittel gedankt.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, durchgeführt.

Berlin-Dahlem, den 3. November 1941.

(Eingegangen 19. November 1941)

Elektromagnetische Größen und Einheiten

Von Julio Palacios Martinez[1])
Mit einer Bemerkung von A. Sommerfeld

Die logische Ordnung in der Darstellung der elektromagnetischen Phänomene besteht darin, zu beginnen mit der Beschreibung der magnetischen Felder, zu zeigen, daß ein hinreichend kleiner Magnet im Felde einem Kräftepaar ausgesetzt ist und zu beweisen, daß, unter sonst gleichen Umständen, die Wirkung von dem Medium abhängt, in dem der Versuch vor sich geht. Wenn wir daraufhin die Formel für das Kräftepaar Γ prüfen

$$\vec{\Gamma} = [\vec{m}\vec{H}],$$

so finden wir, daß das Feld H, bestimmt nach dem Biot-Savartschen Gesetz aus den vorgegebenen felderzeugenden Strömen, unabhängig von der Natur des Mediums ist; da aber Γ von einem Medium zum anderen variiert, so würde folgen, daß das magnetische Moment m des Magneten eine Größe ist, die nicht für diesen charakteristisch wäre, sondern vom umgebenden Medium abhängt — im Widerspruch zu dem, was man mit dieser Bezeichnung ausdrücken möchte. Dieser Umstand, der, soviel wir gesehen haben, von keinem Autor hervorgehoben ist, führt zu derselben Folgerung, zu der Sommerfeld durch Dimensionsbetrachtungen gelangte, wenn er sagt, daß der Name magnetisches Feld für H ein Mißgriff sei. In der Tat, so wie wir elektrisches Feld das nennen, was auf die elektrischen Ladungen wirkt, sollte man magnetisches Feld das nennen, was auf die Magnete wirkt. Diese Wirkung ist aber nicht bestimmt durch den Vektor H, sondern durch den Vektor B, dem man den Namen magnetische

[1]) Auszug aus einem Vortrag, gehalten in der Akademie der Wissenschaften zu Madrid am 5. Februar 1941.

Induktion gegeben hat. Wenn wir im elektrischen Falle schreiben

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E},$$

ist die elektrische Induktion D (bestimmt durch die Ladungen ohne Rücksicht auf das Medium) die Ursache und das Feld E ist die Wirkung. Wenn wir dagegen im magnetischen Falle setzen

$$\vec{B} = \mu \vec{H},$$

ist der Vektor H (bestimmt durch die Ströme, unabhängig vom Medium) die Ursache und die magnetische Induktion B ist die Wirkung. Der einzige Weg, um Verwirrungen zu vermeiden, ist der: H „magnetische Erregung" zu nennen.

Diese fehlerhafte Zuordnung in der üblichen Benennung der elektrischen und magnetischen Größen wäre nicht so schlimm, wenn sie nicht übergegangen wäre in andere Definitionen, die dann notorisch ungenau werden. Ein Beispiel, auf das Sommerfeld aufmerksam macht, ist die Formel von Lorentz

$$\vec{F} = q(\vec{E} + [\vec{v}\vec{H}]),$$

die die Kraft auf eine bewegte Ladung angibt. Wenn man hierin H die richtige Dimension gibt, sieht man, daß die Formel unmöglich ist (Sommerfeld nennt sie ein dimensionelles Monstrum) und daß man schreiben muß

$$\vec{F} = q(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]).$$

Denselben Irrtum begeht man, wie wir schon bemerkt haben, wenn man annimmt, daß der Vektor H maßgebend sei für die Kraft auf einen Magneten.

Es gibt kein anderes Heilmittel als das, die Definitionen zu revidieren:

Für das magnetische Moment

$$\vec{\Gamma} = [\vec{m}\vec{B}]$$
$$[m] = L^2 T^{-1} Q.$$

Für die Magnetisierung I

$$\vec{I} = \frac{\vec{m}}{v} \quad (v = \text{Volumen})$$
$$[I] = L^{-1} T^{-1} Q.$$

Für den Magnetpol p

$$\vec{m} = p\vec{l}$$
$$[p] = L T^{-1} Q.$$

Wenn man das magnetische Moment und die Polstärke p richtig definiert, verschwindet eine Schwierigkeit, die viele von uns verwirrt hat. Wir meinen das magnetische Coulomb-Gesetz, welches im rationellen System gewöhnlich geschrieben wird:

$$f = \frac{p_1 p_2}{4\pi\mu r^2}, \qquad \text{(a)}$$

während es sich im Falle von Solenoiden nach Cabrera verwandelt in

$$f = \mu \frac{p_1 p_2}{4\pi r^2}. \qquad \text{(b)}$$

In den Dimensionen ist die zweite Gleichung richtig, die erste nicht. Der Grund der Diskrepanz liegt einfach darin, daß die Bedeutung von p in beiden Formeln verschieden ist. In der ersten inkorrekten Formel ist p keine Größe, die für den Pol charakteristisch ist, sondern die den Induktionsfluß Φ bedeutet und vom umgebenden Medium abhängt, da sie mit der Magnetisierung I verbunden ist durch die Formel

$$\Phi = \mu s I = \mu p$$

(s = Fläche, I = magnetische Menge pro Flächeneinheit, sI = gesamte magnetische Menge $= p$).

Aus der richtigen Formel (b) findet man daraufhin

$$f = \frac{\Phi_1 \Phi_2}{4\pi\mu r^2}, \qquad \text{(c)}$$

also die gewöhnliche Schreibweise (a) des Coulombschen Gesetzes, aber mit abgeänderter Bedeutung der im Zähler stehenden Größen.

Um eine vollständige formale Analogie zwischen elektrischen und magnetischen Erscheinungen zu haben, müßten wir den Namen Permeabilität der Größe

$$\mu' = \frac{1}{\mu}$$

geben. Wir fassen alles zusammen in das Schema:

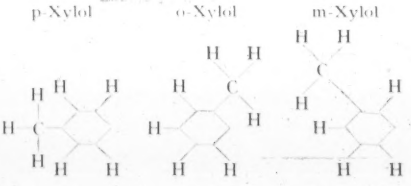
$$\vec{E} \text{ entspricht } \vec{B}$$
$$\vec{D} \quad ,, \quad \vec{H}$$
$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad ,, \quad \vec{H} = \frac{1}{\mu}\vec{B}.$$

Bemerkung von A. Sommerfeld:

In seinem Vortrag stellt sich Herr Palacios auf den Boden des Maßsystems der vier unabhängigen Einheiten, das durch Prof. Giorgi (Rom) zur internationalen Anerkennung gebracht ist. Dementsprechend bedeuten in den vorstehenden Dimensionsformeln $MLTQ$ die Einheiten von Masse, Länge, Zeit und elektrischer Ladung. Auf Anregung des Herrn Verfassers habe ich denjenigen Teil des Vortrags,

2. Deutung der Befunde

Es soll hier nun versucht werden, die beschriebenen Befunde zu deuten. In der Arbeit Nr. II haben wir im Falle des Benzonitrils zeigen können (siehe dort Spektrum 1), daß sowohl in der Entladung mit Krypton als Trägergas als auch mit H_2 als Trägergas das Emissionsspektrum des Benzonitrils auftritt, daß aber beim Krypton noch relativ stark das Spektrum des Zyans beobachtet wird, was bei der Entladung mit H_2 praktisch wegfällt. Durch den Vergleich der Aufnahmen mit *Kr* und H_2 haben wir also die Möglichkeit, zu entscheiden, was man im erhaltenen Spektrum dem Elementarprozeß der Einwirkung des Elektrons auf das Molekül und was man anderen, sekundären Prozessen zuordnen muß. So zeigt sich beim Benzonitril in der Entladung mit Krypton, daß C_6H_5CN sich spaltet in C_6H_5 und CN, und daß CN wiederum in einem besonderen Prozeß durch Elektronenstoß angeregt wird. Dieser „Sekundär"-Prozeß bleibt bei der Anregung im Wasserstoff praktisch aus. Wenn wir diese Erfahrung an Benzonitril übertragen auf unseren jetzigen Befund, so bringt das unveränderte Auftreten der sichtbaren Spektren der hier untersuchten Benzolderivate, ob man nun Krypton oder Wasserstoff als Trägergas benutzt, die Notwendigkeit mit sich, die Anregung dieser Spektren als einen Elementarprozeß des Elektronenstoßes am Molekül zu deuten. Der zweite für die Deutung wichtige Punkt ist der, daß wir bei unseren verschiedenen Monoderivaten des Benzols identische Spektren erhalten, von denen nachgewiesen werden konnte, daß sie nicht von Verunreinigungen herrühren. Eine sehr naheliegende Erklärung dafür, daß man bei einem elementaren Anregungsprozeß die gleichen Spektren für verschiedenartige Moleküle, die aber alle einen gleichen Molekülbestandteil besitzen (C_6H_5), erhält, ist folgende: Die von uns untersuchten Benzolderivate werden durch Elektronenstoß angeregt, und wenn dann ein stabiler angeregter Zustand besetzt wird, erhalten wir beim Übergang des Elektrons in den Grundzustand das ultraviolette Emissionsspektrum. Wird nun aber dem Molekül vom Elektron Energie zugeführt, die den angeregten Molekülzustand in den Bereich der Prädissoziation oder noch besser der Dissoziation selbst bringt, dann wird das Molekül im angeregten Zustand zerfallen, wobei die Bruchstücke sowohl im angeregten als auch nicht angeregten Zustand zurückbleiben können. Da, wie wir gezeigt haben, es sich bei unseren Versuchen um einen Elementarprozeß der Molekülanregung handelt, so deuten die Spektren im Sichtbaren darauf hin, daß beim Zerfall mindestens einer der Molekülkomplexe im angeregten Zustand zurückbleibt; und aus der Identität der Spektren der Monoderivate (z. B. des grünen) folgt, daß es sich immer um den gleichen Molekülkomplex handelt, der beim Zerfall angeregt zurückbleibt, eine Bedingung, die hier nur der C_6H_5-Bestandteil erfüllen kann. Wenn wir uns also auf den Standpunkt stellen, daß unsere sichtbaren Spektren bei einem Molekülzerfall entstehen, der so vor sich geht, daß der den Benzolring enthaltende Molekülkomplex im angeregten Zustand zurückbleibt und anschließend leuchtet, dann sind als Träger der sichtbaren Xylolspektren Molekülbruchstücke folgender Konstitution anzusehen:



Der Unterschied zwischen den Spektren der Monoderivate (z. B. den grünen) und denen der Diderivate (Xylole) ist bedingt durch die Anwesenheit der Methylgruppe und ihre Stellung zur *H*-Atomlücke.

Diese Erklärung macht es nun auch verständlich, daß die sichtbaren Spektren nicht in Absorption erscheinen.

Die Tatsache, daß wir in ein und derselben Substanz zwei verschiedene sichtbare Spektren (Grün und Blau) beobachten, legt es nahe, die Argumentierung in folgender Weise fortzusetzen: Bei dem durch Elektronenstoß hervorgerufenen Zerfall kann der Molekülkomplex, der den Benzolring enthält, in zwei verschiedenen Anregungszuständen zurückbleiben. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen ist klein und beträgt z. B. bei den Monoderivaten einige Zehntel eV. Bei der Frage nach dem Ursprung dieser beiden angeregten Niveaus muß man sich vor Augen halten, daß das blaue und das grüne Spektrum in der Struktur recht verschieden ist und daß die experimentelle Manipulation der Variation des Druckes der Substanz die Intensität der beiden Spektren zueinander ändert. Die Elektronen, die hier bei den Benzolderivaten für den Anregungsprozeß in Betracht kommen, sind die sechs Elektronen (π-Elektronen) im Ring, die die Doppelbindung bewirken und mit der unmittelbaren Ringbildung nichts zu tun haben. Wenn ihre Spins sich paarweise absättigen, ergeben sich Terme, die Singulettcharakter haben. Es besteht aber prin-

zipiell auch die Möglichkeit, daß die Spinsumme gleich eins bzw. zwei und drei wird, dann erhalten wir Terme mit höheren Multiplizitäten. An einen solchen Unterschied könnte man z. B. bei der Deutung des Ursprungs der grünen und blauen Spektren denken. In diesem Fall hätten beide Spektren den gemeinsamen Grundzustand, und man würde dann wohl a priori eine größere Ähnlichkeit in den Schwingungsdifferenzen bei ihnen erwarten, als man es zunächst ohne genauere Bandenanalyse feststellen kann.

Es gibt aber noch andere Deutungsmöglichkeiten. So könnte es sich vielleicht um eine Bildung von $C_6H_4^*$ (angeregt) handeln, wobei das frei werdende Wasserstoffatom sich an den Substituenten anlagert und z. B. beim Äthylbenzol dann C_2H_6 entsteht. Ob energetisch eine solche Auffassung zulässig ist, können wir aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Wir würden auch in diesem Fall eine größere Ähnlichkeit zwischen dem grünen und blauen Spektrum erwarten.

Es könnte sich aber auch — und dieser Standpunkt steht besonders zur Diskussion — um je zwei verschiedene Systeme sowohl für den Grund- als auch für den angeregten Zustand handeln, was bedingt sein könnte durch die Wechselwirkungen der sechs „freien" (π-) Elektronen, die dann hier mindestens zwei Endenergiezustände ergeben müssen, was auffällig wäre, weil bisher in den theoretischen Betrachtungen der Chemie nur mit einem Grenzzustand gerechnet wurde. Abschließend sei noch einmal betont, daß der Druckbereich, in dem wir die beiden Modifikationen beobachtet haben, relativ klein ist und zwischen einigen Hundertstel und einigen Zehntel Millimeter Hg-Druck liegt. Eine andere Änderung in den Spektren als diesen Übergang vom „Grün" zum „Blau" haben wir bei Druckvariation nicht beobachtet.

Auf Grund der Deutung unserer sichtbaren Spektren glauben wir noch Maximalwerte der Abtrennungsarbeit bei der Loslösung eines Substituenten vom Benzolring geben zu können. Am Beispiel des Toluols sei dies auseinandergesetzt. Bei etwa $\lambda = 2360$ ÅE (5,25 eV) wird in der Absorption Prädissoziation[3]) beobachtet, d. h. nach Aufnahme einer solchen Energie — sei es durch Licht, sei es durch Elektronenstoß — beginnt das $C_6H_5CH_3$ zu zerfallen. Aus unseren Betrachtungen wissen wir, daß der Zustand des Moleküls $C_6H_5^*$ (angeregt) + CH_3 sein muß; also $C_6H_5CH_3 + 5{,}25$ eV $= C_6H_5^* + CH_3$. Nun geht der angeregte Zustand nach Ausstrahlung einer Energie von 2,77 eV in den unangeregten Zustand über. Der Wert 2,77 eV entspricht der stärksten, kurzwelligen Bande des grünen Toluolspektrums. Wir können keinen großen Fehler machen, wenn wir gerade diese Bande dem reinen Elektronensprung im Spektrum zuschreiben; denn im allgemeinen sind ja die Übergänge zwischen den o—o Schwingungen am stärksten, wie aus den Molekülspektren bekannt ist. Nach der Abstrahlung des grünen Spektrums ist damit das Molekül $C_6H_5 \cdot CH_3$ zerfallen in zwei nicht angeregte Molekülkomplexe C_6H_5 und CH_3. Die übrigbleibende Energie:

$$5{,}25 - 2{,}77 = 2{,}48 \text{ eV}$$

muß dann die Maximalenergie ergeben, die notwendig ist, um das $C_6H_5 \cdot CH_3$-Molekül in die beiden nicht angeregten Molekülbruchteile zu zerlegen, d. h. sie muß die obere Grenze für die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom Benzolring darstellen, die obere Grenze deswegen, weil unter Umständen noch etwas kinetische Energie infolge der Relativgeschwindigkeit der beiden Zerfallspartner in Rechnung zu setzen ist. Zusammenfassend läßt sich der Vorgang so darstellen:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + h\nu_{\text{Absorption}} = h\nu_{\text{Emission}} + C_6H_5 + CH_3 + E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{kinetisch}}$$

oder

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 5{,}25 \text{ eV} \quad = 2{,}77 \text{ eV} + C_6H_5 + CH_3 + 2{,}48 \text{ eV}.$$

2,48 eV stellt also die Summe von $E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{kinetisch}}$ dar. Für den Fall, daß $E_{\text{kinetisch}}$ gleich Null oder sehr klein ist, ergibt sich als obere Grenze für die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom Benzolring der Wert 2,48 eV oder rund 57000 cal/Mol. Dieser auf spektroskopischem Wege gefundene Wert steht nicht im Widerspruch mit ähnlichen Angaben, die auf andere Weise gefunden worden sind.

Es sei nun noch auf einen anderen Punkt hingewiesen. Wir haben weiter oben dargelegt, daß die Emissionsspektren im Ultraviolett schwächer werden, wenn wir von dem CH_3-Derivat zu den schwereren Derivaten C_2H_5 und C_3H_7 übergehen. Damit parallellaufend beobachten wir eine Intensitätszunahme der sichtbaren Spektren, d. h. ein Hervortreten des Zerfallsprozesses. Dieser Befund ist nun nach allem, was wir bisher in den verschiedenen Arbeiten auseinandergesetzt haben, nicht eine die Glimmentladung in ihrer Anwendung auf Anregung organischer Substanzen einengende Eigenschaft,

3) V. Henri und E. Walter, C. R. **176**, 746, 1923.

sondern er findet seine Ursache in den molekularen Verhältnissen selbst. Ähnlich liegen die Dinge auch bei den Xylolen, wo ja unter sonst gleichen Bedingungen die Intensität der grünen Spektren vom para-Xylol beginnend über ortho-Xylol zum meta-Xylol außerordentlich abnimmt, obwohl wir aus der gleichen Lage der grünen Spektren dieser Diderivate des Benzols auf sehr ähnliche energetische Verhältnisse schließen dürfen und nicht annehmen können, daß unter solch gleichen Umständen die Glimmentladung derartig starke Intensitätsunterschiede bedingen könnte. Wir sind auch hier wieder gezwungen, an eine spezifische Eigenschaft der Xylolmoleküle zu denken. Vielleicht könnte man von einem „Ausbeutefaktor" bei Elektronenstoßanregung sprechen. In der Chemie ist bekannt, daß z. B. bei der Nitrierung des Toluols überwiegend die para- und ortho-Verbindung und nur zu einem geringen Prozentsatz die meta-Verbindung entsteht. Es können hier wohl unmittelbare Zusammenhänge zwischen diesen beiden Erscheinungen bestehen, da ja auch bei den chemischen Umsetzungen die Elektronen in ihrer Wechselwirkung als Träger der Reaktionen anzusehen sind.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß wir solche Zerfallsprozesse, bei denen der Benzolring im angeregten Zustand zurückbleibt, weder beim Benzol noch beim Chlor-, Brombenzol, Phenol (C_6H_5OH), Benzonitril (C_6H_5CN) und Anilin ($C_6H_5NH_2$) gefunden haben. Offensichtlich reichen hier die bei einem Zerfall frei werdenden Energien nicht aus, um den C_6H_5-Rest anzuregen. In der gleichen Weise läßt sich auch das Fehlen des sichtbaren Spektrums beim Benzol selbst erklären. Die Prädissoziationsgrenze liegt hier etwa bei 2200 ÅE, das entspricht 5,63 eV. Die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms im Benzolring wird zu etwa 102000 cal/Mol angegeben, das sind ungefähr 4,42 eV. Bei einem Zerfall des Benzols in $C_6H_5 + H$ würden demnach $5{,}63 - 4{,}42 = 1{,}21$ eV für die Anregung des C_6H_5 zur Verfügung stehen. Wir wissen aber vom Toluol (siehe oben), daß dazu 2,77 eV nötig sind. Man sieht also aus diesen Energiebeziehungen, daß C_6H_5* (angeregt) hier nicht entstehen kann.

Die Analyse unserer sichtbaren Spektren, besonders des grünen Spektrums beim Toluol, gibt die Möglichkeit, Schwingungsfrequenzen von Molekülkomplexen festzulegen, von denen man kein Raman-Spektrum herstellen kann. Eine Erweiterung des hier gegebenen Gesichtspunktes dürfte durch Untersuchungen mit Hilfe dieser Anregungsmethode im Gebiete des kurzwelligsten Ultravioletts, dem Schumann-Gebiet, zu erwarten sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei nicht nur für die Bereitstellung der benötigten Apparate, sondern auch für die Zuweisung weiterer Geldmittel gedankt.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, durchgeführt.

Berlin-Dahlem, den 3. November 1941.

(Eingegangen 19. November 1941)

Elektromagnetische Größen und Einheiten

Von Julio Palacios Martinez[1])

Mit einer Bemerkung von A. Sommerfeld

Die logische Ordnung in der Darstellung der elektromagnetischen Phänomene besteht darin, zu beginnen mit der Beschreibung der magnetischen Felder, zu zeigen, daß ein hinreichend kleiner Magnet im Felde einem Kräftepaar ausgesetzt ist und zu beweisen, daß, unter sonst gleichen Umständen, die Wirkung von dem Medium abhängt, in dem der Versuch vor sich geht. Wenn wir daraufhin die Formel für das Kräftepaar Γ prüfen

$$\vec{\Gamma} = [\vec{m}\vec{H}],$$

so finden wir, daß das Feld H, bestimmt nach dem Biot-Savartschen Gesetz aus den vorgegebenen felderzeugenden Strömen, unabhängig von der Natur des Mediums ist; da aber Γ von einem Medium zum anderen variiert, so würde folgen, daß das magnetische Moment m des Magneten eine Größe ist, die nicht für diesen charakteristisch wäre, sondern vom umgebenden Medium abhängt — im Widerspruch zu dem, was man mit dieser Bezeichnung ausdrücken möchte. Dieser Umstand, der, soviel wir gesehen haben, von keinem Autor hervorgehoben ist, führt zu derselben Folgerung, zu der Sommerfeld durch Dimensionsbetrachtungen gelangte, wenn er sagt, daß der Name magnetisches Feld für H ein Mißgriff sei. In der Tat, so wie wir elektrisches Feld das nennen, was auf die elektrischen Ladungen wirkt, sollte man magnetisches Feld das nennen, was auf die Magnete wirkt. Diese Wirkung ist aber nicht bestimmt durch den Vektor H, sondern durch den Vektor B, dem man den Namen magnetische

[1]) Auszug aus einem Vortrag, gehalten in der Akademie der Wissenschaften zu Madrid am 5. Februar 1941.

Induktion gegeben hat. Wenn wir im elektrischen Falle schreiben

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E},$$

ist die elektrische Induktion D (bestimmt durch die Ladungen ohne Rücksicht auf das Medium) die Ursache und das Feld E ist die Wirkung. Wenn wir dagegen im magnetischen Falle setzen

$$\vec{B} = \mu \vec{H},$$

ist der Vektor H (bestimmt durch die Ströme, unabhängig vom Medium) die Ursache und die magnetische Induktion B ist die Wirkung. Der einzige Weg, um Verwirrungen zu vermeiden, ist der: H „magnetische Erregung" zu nennen.

Diese fehlerhafte Zuordnung in der üblichen Benennung der elektrischen und magnetischen Größen wäre nicht so schlimm, wenn sie nicht übergegangen wäre in andere Definitionen, die dann notorisch ungenau werden. Ein Beispiel, auf das Sommerfeld aufmerksam macht, ist die Formel von Lorentz

$$\vec{F} = q(\vec{E} + [\vec{v}\vec{H}]),$$

die die Kraft auf eine bewegte Ladung angibt. Wenn man hierin H die richtige Dimension gibt, sieht man, daß die Formel unmöglich ist (Sommerfeld nennt sie ein dimensionelles Monstrum) und daß man schreiben muß

$$\vec{F} = q(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]).$$

Denselben Irrtum begeht man, wie wir schon bemerkt haben, wenn man annimmt, daß der Vektor H maßgebend sei für die Kraft auf einen Magneten.

Es gibt kein anderes Heilmittel als das, die Definitionen zu revidieren:

Für das magnetische Moment

$$\vec{\Gamma} = [\vec{m}\vec{B}]$$
$$[m] = L^2 T^{-1} Q.$$

Für die Magnetisierung I

$$\vec{I} = \frac{\vec{m}}{v} \quad (v = \text{Volumen})$$
$$[I] = L^{-1} T^{-1} Q.$$

Für den Magnetpol $\mathfrak{p}$

$$\vec{m} = \mathfrak{p}\vec{l}$$
$$[\mathfrak{p}] = L T^{-1} Q.$$

Wenn man das magnetische Moment und die Polstärke $\mathfrak{p}$ richtig definiert, verschwindet eine Schwierigkeit, die viele von uns verwirrt hat. Wir meinen das magnetische Coulomb-Gesetz, welches im rationellen System gewöhnlich geschrieben wird:

$$f = \frac{\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2}{4\pi\mu r^2}, \qquad \text{(a)}$$

während es sich im Falle von Solenoiden nach Cabrera verwandelt in

$$f = \mu \frac{\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2}{4\pi r^2}. \qquad \text{(b)}$$

In den Dimensionen ist die zweite Gleichung richtig, die erste nicht. Der Grund der Diskrepanz liegt einfach darin, daß die Bedeutung von $\mathfrak{p}$ in beiden Formeln verschieden ist. In der ersten inkorrekten Formel ist $\mathfrak{p}$ keine Größe, die für den Pol charakteristisch ist, sondern die den Induktionsfluß Φ bedeutet und vom umgebenden Medium abhängt, da sie mit der Magnetisierung I verbunden ist durch die Formel

$$\Phi = \mu s I = \mu \mathfrak{p}$$

(s = Fläche, I = magnetische Menge pro Flächeneinheit, sI = gesamte magnetische Menge $= \mathfrak{p}$).

Aus der richtigen Formel (b) findet man daraufhin

$$f = \frac{\Phi_1 \Phi_2}{4\pi\mu r^2}, \qquad \text{(c)}$$

also die gewöhnliche Schreibweise (a) des Coulombschen Gesetzes, aber mit abgeänderter Bedeutung der im Zähler stehenden Größen.

Um eine vollständige formale Analogie zwischen elektrischen und magnetischen Erscheinungen zu haben, müßten wir den Namen Permeabilität der Größe

$$\mu' = \frac{1}{\mu}$$

geben. Wir fassen alles zusammen in das Schema:

$$\vec{E} \text{ entspricht } \vec{B}$$
$$\vec{D} \quad ,, \quad \vec{H}$$
$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad ,, \quad \vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B}.$$

Bemerkung von A. Sommerfeld:

In seinem Vortrag stellt sich Herr Palacios auf den Boden des Maßsystems der vier unabhängigen Einheiten, das durch Prof. Giorgi (Rom) zur internationalen Anerkennung gebracht ist. Dementsprechend bedeuten in den vorstehenden Dimensionsformeln $MLTQ$ die Einheiten von Masse, Länge, Zeit und elektrischer Ladung. Auf Anregung des Herrn Verfassers habe ich denjenigen Teil des Vortrags,

der die magnetischen Größen betrifft, übersetzt. Es sind dies im Original die Seiten 37—40. Die Ausführungen über die physikalische Natur von H und B decken sich mit den Ansichten von Mie, Wallot usw. Die im Text mit (b) markierte Formulierung des Coulombschen Gesetzes, die vom Verfasser mit Recht als die korrekte bezeichnet wird, wurde schon früher gelegentlich von Wallot vorgeschlagen und von mir übernommen. Die daraus folgende Formulierung (c) entspricht dem Standpunkte von Pohl (Definition der Polstärke durch den magnetischen Fluß Φ). Die Angaben des Verfassers über die Abhängigkeit bzw. Unabhängigkeit der Polstärke vom umgebenden Medium sind merkwürdigerweise nicht im Einklang mit meinen Ausführungen vom Jahre 1935, Phys. Zeitschr. **36**, 818 und Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 424.

(Eingegangen 24. Juli 1941)

Über die Angabe von Permeabilitätswerten und die magnetischen Einheiten. Bemerkungen zur Gleichungentechnik[1])

Von Johannes Fischer

Auf dem Gebiet der magnetischen Einheiten herrscht eine Vielfalt der Gebräuche, Ausdrucksweisen und Zeichen. Es wird daher jeder praktisch Messende begrüßen, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt im Einvernehmen mit dem Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen ein Einheitsblatt Din E 40130 herausgegeben hat, um Verständigungsschwierigkeiten und Mißverständnisse auf diesem Gebiet auszuschließen. Es wird beispielsweise festgelegt, daß unter „Permeabilität" verstanden und mit dem Zeichen μ ausgedrückt werden soll die relative Permeabilität, also die (unbenannte) Verhältniszahl[2]). Es wird weiter festgelegt, daß der Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion (Flußdichte) $\mathfrak{B}$ und magnetischer Feldstärke (Erregung) $\mathfrak{H}$ für den leeren Raum stets geschrieben werden soll $\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H}$. In der benannten Zahl (Größe) μ_0 kommt demnach die Wahl der Einheiten zum Ausdruck. Wichtig sind vorab die „absoluten elektromagnetischen Einheiten" und die „praktischen Einheiten". Es wird daher in dieser Bekanntmachung festgesetzt: „Für μ_0 gilt im absoluten elektromagnetischen cgs-System

$$\mu_0 = 1\ \mathrm{G/Oe}\,, \qquad (1)$$

im praktischen Maßsystem

$$\mu_0 = 1{,}2560 \cdot 10^{-8}\ H/\mathrm{cm}\,." \qquad (2)$$

Dieser letzte Wert würde übrigens nach Definition genau

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9}\ H/\mathrm{cm} = 4\pi\ \mathrm{n\Omega \cdot sec/cm} \qquad (3)$$

bei Anwendung der neuen, auch „absolute" genannten elektrischen Einheiten V und A werden, deren Einführung von 1940 an vorgesehen war[3]).

Welche Vorteile zieht der messende und rechnende Physiker und Elektrotechniker aus dieser Feststellung? Zunächst tauchen mit ihr für ihn einige Fragen auf, etwa die folgenden:

1. Aus dem „absoluten elektromagnetischen cgs-System" entstand bekanntlich, indem man passenden dekadischen Vielfachen der cgs-Einheiten bestimmte Namen gab, wie Gauß, Henry u. a. m., das „ursprüngliche technische Maßsystem"; es war das Einheitensystem des Entwicklungszeitalters der Elektrotechnik und der elektrischen Meßtechnik, während bekanntlich die theoretische Physik sich zu dem durch gefälligen Formelbau ausgezeichneten sogenannten „Gaußschen" Maßsystem entschlossen hat[4])[5]). Wer sich nicht mit Äußerlichkeiten, wie den Eigenschaften von Maßsystemen, belasten will, benutzt im Bedarfsfall einen Maßsystemschlüssel[6]). Dort findet er jedoch durchweg die Angabe, daß das „absolute elektromagnetische cgs-System" durch

$$\mu_0 = \frac{1}{4\pi} \qquad (4)$$

1) Überlegungen im Anschluß an die Bekanntmachung der PTR, Amtsblatt der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, 15. Reihe, Nr. 8, bzw. Deutsches Einheitsblatt DIN E 40130. Der Verfasser nimmt es nicht in Anspruch, daß er in den folgenden Ausführungen unbekannte neue Gesichtspunkte an den Tag brächte, hält jedoch die Zusammenstellung aus dem Anlaß der Herausgabe des Einheitsblattes für nützlich.

2) Die absolute Permeabilität $\mu \cdot \mu_0$ soll geschrieben werden μ_{abs}; hierfür hat sich an anderer Stelle das einfachere Zeichen $\bar{\mu}$ als sehr bequem und unmißverständlich erwiesen (Verfasser, Einführung in die klassische Elektrodynamik, Berlin 1936).

3) Bekanntmachung der PTR, siehe z. B. Phys. Zeitschr. **37**, 38, 1936.

4) Zur Entwicklung der Maßsysteme der Elektrizitätslehre vgl. Verfasser, Phys. Ztschr. **38**, 336, 1937.

5) Seine absolute Vorherrschaft ist heute durch die klaren Stellungnahmen von G. Mie (Elektrodynamik, in Bd. 11/1 des Handbuchs der Experimentalphysik, herausgeg. von Wien und Harms, Leipzig 1932) und A. Sommerfeld (Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 420, 1935) erschüttert.

6) F. Emde, Elektrotechn. Zeitschr. **25**, 434, 1904; Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena 1912, 3. Bd., S. 265—274; 2. Aufl., 7. Bd., Jena 1932, S. 1016—1023. Vgl. auch die Darstellungen: Verfasser, Zeitschr. f. Phys. **100**, 360, 1936; Elektrodynamik, S. 167—181.

gekennzeichnet sei. Für das gleiche „absolute elektromagnetische cgs-System" soll nun nach der erwähnten Bekanntmachung sein $\mu_0 = 1$ G/Oe; wer sich daran erinnert, daß in diesem System grundsätzlich $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ dieselbe Einheit haben, weswegen ja auch die heute „Oersted" genannte $\mathfrak{H}$-Einheit früher „Gauß" hieß, kann hierin somit einen neuen Wert

$$\mu_0 = 1 \tag{5}$$

vermuten. Bei Gebrauch der neuen „absoluten" Einheiten V und A soll nach Definition $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9} H$/cm gelten[7]). Ist nun nicht das Henry nur eine Abkürzung für ein Vielfaches der absoluten elektromagnetischen cgs-Einheit der Induktivität „cm" $\equiv 1 \cdot 10^{-9} H$, so daß hier nach Gleichung (2) und (3) der dritte Wert

$$\mu_0 = 4\pi \tag{6}$$

vorliegt? Die drei μ_0-Werte unterscheiden sich voneinander bis zum Betrag $16\pi^2 = 158$. Es lohnt sich, über einen Unterschied von zwei Zehnerpotenzen nachzudenken.

2. Werden die Gleichungen der elektrischen und magnetischen Erscheinungen im „absoluten elektromagnetischen cgs-System" geschrieben, zu dem die Einheiten G und Oe passen, so wird üblicherweise das Zeichen μ_0 an keiner einzigen Stelle geschrieben. (So die gesamte, dieses Einheitensystem benutzende ältere elektrotechnische Literatur einschließlich der Lehrbücher.) Dagegen findet man das Zeichen μ_0 in der Form der Gleichungen, in der wir die „praktischen Einheiten" V, A, cm, sec einsetzen können. Zu diesen Einheiten passen wiederum G und Oe nicht unmittelbar; ja, das Oe steht zu den praktischen Einheiten in einer nicht rationalen Beziehung. Die diesen beiden Einheitensätzen entsprechenden Formen der elektromagnetischen Gleichungen unterscheiden sich überdies voneinander unliebsam und hauptsächlich dadurch, daß der Faktor 4π bald auftritt, bald fehlt. Wann muß man die eine Gleichungenform benutzen, wann darf man die andere nehmen?

„An der Überfülle der Maßsysteme kranken Physik und Technik." Obwohl wir glauben, diese Krankheit überwunden zu haben, werden wir mit ihren Nachwehen immer dann geplagt sein, wenn wir genötigt sind, von den Teilen der bisherigen Literatur Gebrauch zu machen, die sich, manchmal leider ohne dies ausdrücklich hervorzuheben, auf ein ganz bestimmtes Maßsystem beziehen. Um die oben geschilderte verwirrende Vielfältigkeit zu übersehen, müssen wir daher einige Punkte bedenken, die, obwohl sie an sich bekannt sind, doch in diesem Zusammenhang erneute Beachtung verdienen.

Zunächst folgendes: Wer sich auf ein einziges Einheitensystem beschränken will, wird seine Gleichungen auf dieses einzige System zuschneiden; er kann daher ohne Bedenken Einheitenbeziehungen in die Gleichungen hineinnehmen und in deren Form zum Ausdruck bringen; zum Schluß braucht man dann beim Zahlenrechnen in die so hergerichteten Gleichungen nicht etwa die Zeichen als benannte Zahlen (jeweils „Maßzahl mal Einheit") einzusetzen, sondern nur als unbenannte Zahlen („Maßzahlengleichungen"). Zum Beispiel: Schreibt man das Durchflutungsgesetz als $\oint H_r dr = \frac{4\pi}{10} I$, so ist in dieser Form schon die Einheitenbeziehung $\frac{4\pi}{10}$ Oe · cm = 1 A sowohl benutzt, als auch zum Ausdruck gebracht; beim Zahlenrechnen braucht man dann nur die Anzahl der G, der cm, der A einzusetzen, also die unbenannten Zahlen; andere als die genannten Einheiten sind hier sogar zunächst verboten. Diese Auffassung von Form und Inhalt der Gleichungen können wir hier allen Erfindern von absoluten cgs-Maßsystemen unterstellen (als Arbeitshypothese; ob sie tatsächlich stets folgerichtig vorgelegen hat, ist eine andere Frage). Da es nun von solchen „absoluten cgs-Maßsystemen" eine unerfreuliche Vielzahl gibt, kann es nützlich erscheinen, die Gleichungen der elektromagnetischen Erscheinungen mit Hilfe einiger Konstanten in einer allgemeinen Form zu schreiben. Um sie einem gewünschten besonderen Einheitensystem anzupassen, sind dann die entsprechenden Werte für diese Konstanten einzusetzen, die man z. B. in einem Maßsystemschlüssel, wie erwähnt[6]), zusammengestellt hat. Tut man dies, so bestimmt in der Tat die Setzung

$$\mu_0 = \frac{1}{4\pi} \tag{4}$$

(zusammen mit einer anderen) das (irrationale) „absolute elektromagnetische cgs-System". Aber wir haben doch in diesem System, ausgehend von $\mathfrak{B} = \mu \cdot \mu_0 \cdot \mathfrak{H}$, nicht etwa $4\pi \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{H}$, sondern die einfache Beziehung $\mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{H}$? Daß der Zahlenfaktor 4π in der Beziehung zwischen $\mathfrak{B}$

7) Vgl. die Berichterstattungen über die diesbezüglichen Verhandlungen der Generalkonferenz für Maß und Gewicht der internationalen Meterkonvention, z. B. J. Wallot, Phys. in regelm. Ber. **5**, 1, 1937; ferner z. B. die in Anm. 5 und 6 erwähnten Darstellungen des Verfassers, besonders auch G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 2. Aufl., Stuttgart 1941, insbesondere S. 459.

und $\mathfrak{H}$ nicht auftritt, rührt einzig daher, daß man in diesem System sich entschlossen hat, den Betrag der magnetischen Flußdichte (den von der magnetischen Menge vom Betrag Eins ausgehenden durch die Flächeneinheit tretenden Fluß) nicht als B, sondern als $B/4\pi$ zu rechnen, und zwar gänzlich unabhängig von der Festlegung des Betrages der Mengeneinheit selbst[8]). Wir haben also für die Maßzahlengleichung der absoluten cgs-Systeme genauer zu setzen $\mathfrak{B}/\varkappa = \mu \cdot \mu_0 \mathfrak{H}$, und für das absolute elektromagnetische cgs-System $\varkappa\mu_0 = 1$[9]). Wir können diese Tatsache auch so ausdrücken: Für die Maßzahlengleichungen des absoluten elektromagnetischen cgs-Systems gilt $\mu_0 = 1/4\pi$, jedoch wird nicht $\mathfrak{B}$, sondern eine andere Größe $\mathfrak{B}^* \equiv 4\pi\mathfrak{B}$ „magnetische Induktion" genannt und in absoluten elektromagnetischen Induktionseinheiten, nämlich Gauß, gemessen. In der sich so ergebenden gewohnten Beziehung $\mathfrak{B}^* = \mu\mathfrak{H}$ steckt also eine vorgegebene (willkürliche) Einheitenbeziehung, denn hier soll ja μ eine unbenannte Zahl sein.

Wir verlassen nun diese für das Rechnen mit unbenannten Zahlen geeignete Auffassung. Wir wollen uns auch nicht mehr daran erinnern, in welcher Beziehung zueinander nach dem Willen des Erfinders des absoluten elektromagnetischen Maßsystems die Induktionseinheit G und die Feldstärkeneinheit Oe, oder irgendwelche anderen Einheiten für $\mathfrak{B}$ und für $\mathfrak{H}$, stehen, wir wollen vielmehr die Beziehung zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ so zum Ausdruck bringen, als ob für jede dieser beiden Größen eine Einheit benützt werde, die mit der Einheit der anderen Größe gar nichts zu tun hat. Sicher müssen wir dann schreiben $\mathfrak{B} = \mu\mu_0\mathfrak{H}$, wenn wir unverändert μ als reine Verhältniszahl voraussetzen. Selbstverständlich ist dann die Einheit für μ_0 das Verhältnis der Induktionseinheit zur Feldstärkeeinheit. Als Folge des Gebrauchs von G als $\mathfrak{B}$-Einheit und von Oe als $\mathfrak{H}$-Einheit ist daher festzustellen, daß μ_0 die Einheit G/Oe hat, als Folge des Gebrauchs von Vsec/cm² als $\mathfrak{B}$-Einheit und A/cm als $\mathfrak{H}$-Einheit ist festzustellen, daß μ_0 die Einheit Vsec/Acm hat. Nun ist 1 Oe die absolute elektromagnetische cgs-Einheit für die Feldstärke, 1 G die absolute elektromagnetische cgs-Einheit für die magnetische Induktion. Da diese beiden Einheiten einander nach Betrag und Benennung (Dimension) in diesem System grundsätzlich genau gleich sind, muß offenbar bei dieser Auffassung geschrieben werden

$$\mu_0 = 1\ \mathrm{G/Oe}\ . \qquad (1)$$

Außerdem gelten die Einheitenbeziehungen[10])

$$1\ \mathrm{Oe} = \frac{10}{4\pi}\ \mathrm{A/cm}\ ; \qquad (\mathfrak{H}\text{-Einheit}) \quad (7)$$

$$1\ \mathrm{G} = 1 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{Vsec/cm^2}\ (\mathfrak{B}\text{-Einheit}); \quad (8)$$

hieraus kommt sowohl die Energiebeziehung

$$1\ \mathrm{Oe} \cdot \mathrm{G} = \frac{1}{4\pi}\ \mathrm{Erg/cm^3} = \frac{10^{-7}}{4\pi}\ \mathrm{VAsec/cm^3}, \quad (9)$$

als auch

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9}\ \mathrm{Vsec/Acm}\ . \quad (10) = (3)$$

Alle drei angegebenen μ_0-Werte [Gleichungen (4), (1), (3)] sind damit erklärt.

Zum Vorschein gekommen sind bei diesen Überlegungen verschiedene Auffassungen vom Inhalt und von der Behandlungsweise von Gleichungen, von einem Gegenstand also, den man zweckmäßigerweise „Gleichungentechnik" nennen müßte. In dem einen Fall sind die Form der Gleichung und die entsprechende Einheitenbeziehung aufeinander abgestimmt, in der Form der Gleichung ist (vielleicht versteckt) die zugehörige Einheitenbeziehung „eingeeicht". Solche Gleichungen sind dafür geeignet, daß nur die unbenannten Maßzahlen, bezogen auf die entsprechenden, zum Voraus bekannten Einheiten, eingesetzt werden. Da ein so hergerichteter Gleichungensatz zu einem entsprechenden Einheitensatz, einem Maßsystem, paßt, haben wir an anderer Stelle hierbei von „Maßsystemgleichungen" gesprochen[11]). Bei der anderen Betrachtungsweise hat man das Bestehen der verschiedenen Einheiten der verschiedenen Größen unabhängig voneinander (systemlos) hingenommen; das Bestehen von Einheitenbeziehungen wird nicht durch die Gleichungen selbst zum

8) Im gleichen System wird dagegen der Betrag verschobener elektrischer Ladung für die Flächeneinheit zahlenmäßig als D (Verschiebungsdichte) gerechnet: das System ist unsymmetrisch. Diese Eigenschaft ist rein konventionell und lediglich durch die historische Entwicklung zu verstehen.

9) F. Emde, 1904, wie Anm. 6.

10) Unter der Voraussetzung, daß A und V die neuen „absoluten" Einheiten sind, die von 1940 an wirksam sein sollten. Zu ihnen stehen die anders definierten bisherigen empirischen („internationalen") Einheiten 1 emp. A und 1 emp. V in den Zahlenbeziehungen:

$$1\ \mathrm{emp.A} = q\,\mathrm{A},\ 1\ \mathrm{emp.V} = pq\,\mathrm{V}$$

mit den derzeit besten Zahlenwerten

$$q = 0{,}9999,\ p = 1{,}0005.$$

Bei Gebrauch der bisherigen Einheiten 1 emp. A und 1 emp. V sind in den angeschriebenen Beziehungen (7) bis (10) lediglich an entsprechender Stelle die Zahlen q, pq und pq^2 einzufügen (vgl. z. B. R. Schmidt, Arch. techn. Mess. V 30—1, 1937).

11) Verfasser, Physik. Zeitschr. **38**, 120—129, 1935.

Ausdruck gebracht, sondern solche ergeben sich durch Gebrauch der Gleichungen, in denen jede Größe als benannte Zahl (Maßzahl mal Einheit) eingeführt wird. Die Gleichungen selbst enthalten also keine bestimmten, z. B. vorgegebenen Einheitenbeziehungen. Da sie in ihrer Form unabhängig von Einheitenbeziehungen sind, sind sie auch unabhängig von der in das Belieben des Einsetzenden gestellten Wahl der Einheiten, sie sind unempfindlich (invariant) gegen Einheitenwechsel. Die unbekannte Größe ist als Maßzahl mal Einheit Ergebnis der Rechnung; für die Umrechnung der sich ergebenden Einheit in eine gewünschte ist hinterher, als zweiter, unabhängiger Schritt, die Kenntnis weiterer Einheitenbeziehungen (Einheitenunterteilungen, Äquivalente, allgemeine physikalische Konstanten) erforderlich. Auf diese Betrachtungsweise und ihre großen Vorteile hat insbesondere Wallot[12]) hingewiesen. Da es sich um eine besondere Auffassung von Gleichungen handelt, die übrigens nicht unmittelbar an eine besondere Form gebunden ist, haben wir dabei von „maßunabhängiger Auffassung" an Stelle des Ausdruckes „Größengleichungen" gesprochen[11]) [13]).

Es ist nun ein erfreuliches und vorteilhaftes, im übrigen begründetes[11]) [12]) Zusammentreffen, daß jene Form der Gleichungen der elektrischen und magnetischen Erscheinungen, in die wir ohne weiteres die Maßzahlen der Größen, bezogen auf die 4 „praktischen" Einheiten V, A, cm, sec einsetzen können, so aufgefaßt werden kann, daß in ihr willkürliche Einheitenbeziehungen nicht enthalten sind. Deshalb kann hier auch nach Wahl des Einsetzenden mit anderen, als den praktischen Einheiten, gerechnet werden; es ist auch gleichgültig, ob unter V und A die bisherigen oder die von diesen nach Definition und Betrag verschiedenen neuen Einheiten verstanden werden. Damit ist nun auch die Antwort auf die Frage selbstverständlich geworden, welche Gleichungenform bei einer bestimmten Einheitenwahl erforderlich, welche bei einer anderen erlaubt ist: Die Gleichungen des „absoluten elektromagnetischen cgs-Systems" bringen, wie hervorgehoben, in ihrer Form den Bezug auf die gleich benannten Einheiten zum Ausdruck und sind daher für das Einsetzen der Maßzahlen, bezogen auf diese Einheiten, geeignet: Der Satz von Gleichungen, in die die Maßzahlen, bezogen auf die praktischen Einheiten V, A, cm, sec, ohne weiteres eingesetzt werden können, bringt eine besondere Einheitenbeziehung, oder eine besondere Einheitenwahl nicht zum Ausdruck, man kann daher mit ihm in der geschilderten Weise auch mit beliebig gewählten anderen Einheiten rechnen; diese brauchen auch nicht etwa einem System, d. h. einem Satz aufeinander abgestimmter Einheiten anzugehören[14]). Die unterschiedliche Gleichungentechnik zeigt das folgende einfache Beispiel:

Ist die magnetische Feldstärke $H = |H|$ Oe, die magnetische Induktion $B = |B|$ G, so ist die Anzahl $|w|$ der Erg/cm³, die die magnetische Feldenergiedichte bei konstanter Permeabilität ausmachen, durch die Maßzahlengleichung gegeben

$$|w| = \frac{|B| \cdot |H|}{8\pi},$$

einfacher, aber nicht ganz folgerichtig ausgedrückt:

$$w = \frac{|B| \cdot |H|}{8\pi} \text{ Erg/cm}^3.$$

Die Formel

$$w = \frac{BH}{2},$$

in der man jedes Zeichen als „Maßzahl mal Einheit" auffaßt, gilt unabhängig von der Wahl der Einheiten der gegebenen Größen:

$$\frac{BH}{2} = \frac{1}{2} \cdot |B|\text{G} \cdot |H|\text{Oe} = \frac{|B| \cdot |H|}{8\pi} \text{ Erg/cm}^3 \quad \text{mit (9)}$$

$$\frac{BH}{2} = \frac{1}{2} \cdot |B| \cdot 10^{-8} \text{ Vsec/cm}^2 \cdot |H| \cdot \frac{10}{4\pi} \text{ A/cm}$$

$$= \frac{|B| \cdot |H|}{2} \cdot \frac{10^{-7}}{4\pi} \text{ VAsec/cm}^3 \quad \text{mit (7) und (8)}$$

Entsprechendes gilt für jede andere Gleichung, z. B. für das magnetische Punktkraftgesetz.

Es ist ganz sicher, daß es nicht auf die Rechenweise ankommt, sondern auf das Ergebnis der Rechnung. Man soll und kann daher auch diesbezüglichen Ausführungen kein grundsätzliches Gewicht beilegen. Man wird zum Beispiel zugeben können, daß man mit der Auffassung und Rechenweise von Gleichungen ohne Einheitenbeziehungen ungebundener ist; beim Rechnen mit Einheitenbeziehungen berücksichtigenden Gleichungen hat man es nur mit unbenann-

12) J. Wallot, Elektrotechn. Zeitschr. **43**, 1329ff., 1922.

13) Andere Formen der elektromagnetischen Gleichungen als die gewöhnliche: F. Emde, Zeitschrift f. phys. u. chem. Unterr. **48**, 145, 1935 und **53**, 65, 1940; Verfasser, Physik. Zeitschr. **36**, 914, 1935.

14) Aus der Maßzahlengleichung, die in ihrer Form auf eine bestimmte Einheitenwahl zugeschnitten ist, wird durch Multiplikation mit der zugehörigen Einheitenbeziehung eine maßunabhängig auffaßbare Gleichung gleichen Inhalts erhalten; aus einer maßunabhängig auffaßbaren Gleichung entsteht durch Division mit einer gewählten Einheitenbeziehung die zu dieser gehörige Maßzahlengleichung; durch Vergleich einer maßunabhängig auffaßbaren Gleichung und einer gegebenen Maßzahlengleichung gleichen Inhalts gewinnt man die dieser zugehörige Einheitenbeziehung.

ten Zahlen zu tun. In beiden Fällen muß man sich vor Vorurteilen hüten, bei der ersten Auffassung z. B. vor dem, als handele es sich hier um eine einzige ausgezeichnete Form von Gleichungen; nicht um eine einzigartige Darstellung, sondern um eine Auffassung von Gleichungen als maßunabhängige Gleichungen handelt es sich, also hier, wie auch im anderen Fall, um Gleichungentechnik. Es ist gar kein Zweifel darüber möglich, daß eine klare und vor allem eine bewußte Gleichungentechnik unter allen Umständen von Vorteil ist.

Frankfurt am Main, Entwicklungsabteilung der Hartmann und Braun AG.

(Eingegangen 22. 7. 1941.)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Bücherei der Hochfrequenztechnik, Bd. I bis IV. Herausgegeben von J. Zenneck. Leipzig 1940. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.

Bd. I. Bruno Beckmann, Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen. 282 S. mit 207 Abbildungen. Brosch. RM 24,—, geb. RM 25,60.

Bd. II. H. Rothe und W. Kleen, Grundlagen und Kennlinien der Elektronenröhren. 325 Seiten mit 196 Abbildungen. Brosch. RM 18,40, geb. RM. 20,—.

Bd. III. H. Rothe und W. Kleen, Elektronenröhren als Anfangsstufen-Verstärker. 303 Seiten mit 197 Abbildungen. Bro ch. RM 17,40, geb. RM 19,—.

Bd. IV. H. Rothe und W. Kleen, Elektronenröhren als End- und Senderverstärker. 141 Seiten mit 118 Abbildungen. Brosch. RM 9,40, geb. RM 11,—.

Die Bücherei der Hochfrequenztechnik soll nach den Worten des Herausgebers J. Zenneck sowohl „dem Physiker und Ingenieur die Mittel an die Hand geben, sich in die verschiedenen Sondergebiete der Hochfrequenztechnik einzuarbeiten", als auch dem Zweck dienen, „dem Fachmann ein umfassendes Bild des auf dem Gebiete Erreichten zu vermitteln". Es werden also von der Seite der Didaktik und zugleich in bezug auf die Auswahl und Behandlung des Stoffes besondere Anforderungen gestellt. Über das feststehende Programm hinaus — es sind 12 Bände zunächst vorgesehen — hat der Herausgeber die Absicht, die Bücherreihe durch weitere Bände über jeweils aktuell werdende Fragen auf modernem Stand zu halten.

In Bd. I behandelt B. Beckmann „Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen". Nach einer kurzen Darstellung der Maxwellschen Theorie und der Ergebnisse der Hertzschen Untersuchungen wird zunächst ausführlicher auf die Theorie der Wellenausbreitung über die ebene Erde (Sommerfeldsche Formel) und über die gekrümmte Erde (v. d. Pol-Bremmer) eingegangen. Die nächsten Kapitel bringen die Theorie der Raumstrahlung aus der Ionosphäre, die Theorie der Brechung elektromagnetischer Wellen in der Troposphäre und besonders ausführlich die experimentellen Ergebnisse der Ionosphärenforschung. Auf Grund der vorangegangenen Ausführungen werden dann die experimentellen Ergebnisse der Ausbreitungsmessungen diskutiert, und zwar getrennt für die Bereiche Kurzwellen, mittlere und lange Wellen und Ultrakurzwellen. Einer Besprechung der atmosphärischen Störungen folgt als letztes Kapitel Meßverfahren zur Untersuchung der elektromagnetischen Wellenausbreitung. Aus dem umfangreichen Stoff ist das Wesentliche gut ausgewählt, übersichtlich gegliedert und klar dargestellt. Die Literaturverzeichnisse am Schluß eines jeden Kapitels ermöglichen weitere Vertiefung in Einzelheiten. Der vom Herausgeber ausgesprochenen Zielsetzung wird der Band vollauf gerecht.

In den weiteren bisher erschienenen Bänden der Reihe behandeln H. Rothe und W. Kleen die Theorie und Anwendung der Elektronenröhren. Bd. II hat als Gegenstand die „Grundlagen und Kennlinien der Elektronenröhren". Die Wirkungsweise der Röhre und ihre Erklärung aus den Elementarvorgängen stehen im Mittelpunkt der Betrachtung, die Schaltelemente und Schaltungen werden so weit einbezogen, als sie zum Verständnis notwendig sind. Ausgang der Darstellung ist demnach eine gründliche Auseinandersetzung mit den physikalischen Grundlagen in einem ersten Hauptabschnitt mit folgenden Untertiteln: A. Geschwindigkeitsverteilung der Glühelektronen und Anlaufstrom, B. Raumladungsgesetze, C. Die statischen Potentialfelder der Elektronenröhren, D. Elektronenbahnen und Stromverteilung, E. Elektronenlaufzeiten, F. Sekundärelektronenemission. Die hier erörterten Gesetzmäßigkeiten der Elementarvorgänge geben die Möglichkeit, im zweiten Abschnitt („Die statischen Kennlinien der Elektronenröhren") die für die Praxis wichtigen Eigenschaften der Röhren von Grund auf zu verstehen. Nacheinander werden ausführlich Kennlinien und Kennwerte von Diode, Triode und von den verschiedenen Mehrgitterröhren besprochen (Pentode, Tetrode, Hexode, Heptode, Pentagridkonverter, Oktode, Raumladungsgitterröhre). Ein dritter Abschnitt (Verschiedenes) enthält einige spezielle Kapitel über Feinstruktur der Kennlinien, Zusammenhang

zwischen den Kennwerten, Röhrenkapazitäten und ihre Messung, Spezialröhren und den allgemeinen Aufbau von Verstärkerröhren.

Die Anwendung der Röhren als Verstärker ist in zwei weiteren Bänden, III und IV, behandelt. Die Betrachtung des Problems der Leistungsabgabe führt zu folgender Zweiteilung, die sich auch didaktisch gut durchführen läßt: Bd. III: „Elektronenröhren als Anfangsstufen-Verstärker", Bd. IV: „Elektronenröhren als End- und Senderverstärker".

In Bd. III befaßt sich ein erster Abschnitt zunächst mit den allgemeinen Problemen der Verstärkung und Leistungsabgabe. Die einzelnen Kapitel behandeln: Theorie der linearen und der nichtlinearen Verstärkung, graphische Behandlung der Verstärkerprobleme, nichtlineare Verzerrungen beim selektiven Hochfrequenzverstärker, Mischung, Verzerrungen bei Darstellung der Kennlinien durch Exponentialfunktionen, Messung der durch Nichtlinearität bedingten Wirkungen, Rückkopplung. Der zweite Abschnitt beschreibt dann ausführlich die verschiedenen Arten von Verstärkern, und zwar Widerstands-, Gleichstrom-, Transformatorverstärker, selektive Hochfrequenzspannungsverstärker und Breitbandverstärker; er geht weiterhin auf die Mischschaltungen und deren Störeffekte, auf die Rückwirkung über die Gitteranodenkapazität und schließlich auf die Regelung der Verstärkung ein. Die wichtigen Kenntnisse über die Störerscheinungen in Elektronenröhren vermittelt der dritte Abschnitt des Bandes. Er enthält ausgezeichnete zusammenfassende Darstellungen über das Rauschen, das Brummen und das Klingen der Verstärkerröhren, ferner über die Störeffekte durch Sekundärelektronenemission der Isolatoren.

In Bd. IV sind die beiden Arten von Leistungsverstärkern, End- und Senderverstärker, von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus behandelt. „Dabei ergibt sich zwar eine Darstellung, die von der bisher gebräuchlichen abweicht, jedoch eine Geschlossenheit und Einheitlichkeit besitzt, wie sie unseres Wissens bisher noch nicht vorliegt" (Vorwort der Verfasser). Bei den Endverstärkern werden die auftretenden allgemeinen Probleme besonders ausführlich für den *A*-Betrieb besprochen: Endverstärker mit Ohmschem Außenwiderstand, mit transformatorisch angekoppeltem Ohmschem Außenwiderstand und mit komplexem Außenwiderstand, Wirkungen der Nichtlinearität der Kennlinienfelder, Einfluß der Vorstufe auf Ausgangsleistung und Verzerrung, Klirr- und Modulationsfaktor, Anwendung der Gegenkopplung, Vergleich zwischen Triode und Pentode. Danach lassen sich die Kapitel über den *B*-Betrieb und den Gegentaktendverstärker in *A*- und *A*/*B*-Betrieb kürzer fassen. Bei den Senderverstärkern erfolgt die Behandlung der Aussteuerungs- und Leistungsverhältnisse durchweg an Hand des I_a U_a-Kennlinienfeldes, um mit der Darstellung über die *NF*-Endverstärker die Einheitlichkeit und den Vergleich zu ermöglichen. Ein allgemeines Kapitel behandelt die Berechnung der Grund- und Oberwellenamplituden, die maximale Nutzleistung bei voller Aussteuerung, die günstigsten Betriebsbedingungen, Aussteuerungskurven und Leistungsumsatz bei veränderlichem Außenwiderstand, den *B*-Betrieb, die Berücksichtigung der Eigenverluste des Anodenkreises, die Berechnung von Stromflußwinkel, Steuerleistung, Steuergitter- und Schirmgitterverlustleistung. Dann folgt ein Kapitel über Modulation und Tastung und schließlich eines über Frequenzvervielfachung.

Die Bände II–IV bringen ebenso wie Bd. I ausführliche Literaturhinweise, die jeweils am Schluß eines jeden Kapitels zusammengestellt sind. Der Fachmann findet daher neben einem vortrefflichen Überblick über das Gebiet ein wertvolles Nachschlagewerk. Jedem Interessenten bietet sich die Möglichkeit, sich gründlich in die Theorie und Anwendung der Elektronenröhren zu vertiefen, deren Behandlung in dieser Reihe durch zwei weitere Bände über „Elektronenröhren als Schwingungserzeuger und Gleichrichter" und über „Das Verhalten der Elektronenröhren bei hohen Frequenzen" vervollständigt werden soll. Man kann nur wünschen, daß der Plan des Herausgebers, mit dieser Bücherreihe einen umfassenden Überblick über die modernen Fragen der Hochfrequenztechnik zu geben, sich weiterhin erfolgreich erfüllt.

E. Fischer

Fortschritte der Hochfrequenztechnik. Bd. 1. Herausgegeben von F. Vilbig u. J. Zenneck. 656 S. 478 Fig. Leipzig 1941. Akad. Verlagsgesellschaft, Becker und Erler KG. Preis RM 43,80.

Mit dem 1. Band der Fortschritte der Hochfrequenztechnik wird dem Physiker und Ingenieur ein Werk in die Hand gegeben, das sich zur Aufgabe gestellt hat, ihm in jährlichen Ergänzungsbänden die wichtigsten Ergebnisse der Hochfrequenzforschung zu übermitteln. Der Aufbau des Buches läßt einen Vergleich mit der bekannten Sammlung „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" zu, auch die „Fortschritte der Hochfrequenztechnik" bestehen aus größeren Beiträgen namhafter Forscher aus ihren Spezialgebieten. Während die späteren Bände sich auf kurze Darstellungen der neuen Ergebnisse der letzten Jahre beschränken wollen, sind im 1. Band einzelne Zweige der Hochfrequenztechnik ausführlich dargestellt bei Würdigung der historischen Entwicklung. Selbstverständlich läßt der Umfang des Gesamtgebietes nicht die Darstellung aller Zweige der Hochfrequenztechnik in einem Band zu.

Der Inhalt des 1. Bandes ist kurz der folgende: Im 1. Abschnitt „Theorie der Wellenausbreitung" von H. Lassen wird ausgehend von der Theorie von A. Sommerfeld bzw. B. van der Pol und H. Bremmer die Ausbreitung hochfrequenter Wellen bei Berücksichtigung der Erdkrümmung, Brechung in der Troposphäre und Anwendung der Ionosphärenmessung auf die Fernübertragung dargestellt. Die Artikel von I. Großkopf über „Ausbreitungsverhältnisse in den verschiedenen Wellenbereichen" sowie über „Ultrakurzwellenausbreitung" und Kurzschwund (Mögel-Dellinger-Effekt) von B. Beckmann schließen sich den theoretischen Betrachtungen von H. Lassen an. Besonderes Interesse des Physikers und Elektrofachmannes wird der Artikel von A. Riedinger über „Elektromagnetische Wellen in metallischen Hohlzylindern" sowie derjenige von A. Heilmann über „Antennen" finden.

Die folgenden Abschnitte: „Die moderne Empfängertechnik" von R. Moebes sowie „Elektronenröhren aus keramischen Werkstoffen" von O. Baier und „Hochfrequenzisoliermaterial" von K. H. Reiß betonen die technische Anwendung der theoretischen Grundlagen der Hochfrequenztechnik. Aus dieser Arbeit ist ein Abschnitt über die Physik der

Isolierstoffe und besonders deren dielektrische Eigenschaften für den Physiker von Wichtigkeit. Die Ultrakurzwellentechnik bis zu den Zentimeterwellen wird in der Arbeit von H. E. Hollmann über „Ultrakurzwellengeräte mit Laufzeitkompression" bei besonderer Berücksichtigung des Heilschen Auskoppelgenerators, des Klystrons und der amerikanischen Triftröhren behandelt. Der gleiche Verfasser zeigt die Anwendbarkeit des Kathodenstrahloszillographen für sehr hohe Frequenzen in einem Artikel über „das Verhalten der Kathodenstrahlröhre im Laufzeitgebiet". Von großerWichtigkeit für den Physiker ist schließlich die Arbeit von M. Knoll und R. Theile über „Kathodenstrahlröhren", in der Oszillographenröhren, Bildwiedergaberöhren, Sondenbildgeber und speichernde Bildgeberröhren (Ikonoskop) ausführlich behandelt werden. Das Buch schließt mit einer Arbeit über „Hochfrequente Trägerstromtelephonie und Breitbandkabel" von H. Piloty, einem in den letzten Jahren der Hochfrequenztechnik mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgten Spezialgebiet mit erheblicher technischer Bedeutung. Es gibt natürlich manchen Zweig der Hochfrequenztechnik, wie z. B. Elektronenröhren, Hoch- und Niederfrequenzverstärker, Anwendung der Sekundärelektronenemission, der im 1. Band noch nicht behandelt werden konnte.

Durch zahlreiche Literaturangaben, ausführliche mathematische Ableitungen, zahlreiche Abbildungen und übersichtliche Anordnung ermöglicht das ausgezeichnete Werk auch dem Nichtspezialisten der Hochfrequenztechnik ein gutes Eindringen in die einzelnen Zweige. W. Holzmüller

---

G. Joos, Lehrbuch der Theoretischen Physik. 3. Aufl. 704 S. Mit 176 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft 1939. Geb. RM. 34,—.

Neues zum Lob dieses nun schon zum klassischen Bestand unseres Lehrbuchschrifttums gehörenden Werkes zu sagen, dürfte überflüssig sein; daß es in der kurzen Zeit von sieben Jahren bereits zum drittenmal neu aufgelegt werden konnte, zeigt zudem, wie sehr es sich offenbar auch bei unseren Studierenden großer Beliebtheit erfreut, obwohl es stellenweise durchaus nicht gerade leicht zu lesen ist. Von größeren Änderungen bzw. Verbesserungen gegen die vorhergehende Auflage erwähnt der Verfasser im Vorwort selbst neben der Anpassung der Ausführungen zur Kernphysik und zum Ferromagnetismus an die inzwischen erzielten Fortschritte die Betrachtungen über die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes und die Benutzung des Giorgischen Maßsystems in den Formeln der Makroelektrodynamik (erfreulicherweise jedoch nicht in denen der Atomphysik). Persönliche Wünsche zu Ergänzungen ließen sich wohl von jedem „Spezialisten" noch vorbringen, aber jeder Einsichtige muß verstehen, daß sie zu erfüllen unmöglich ist. Trotzdem sei hier wenigstens ein solcher Vorschlag erlaubt, nämlich der zu einer wenigstens kurzen Besprechung der Theorie des Plasmas. Denn gerade auch von didaktischen Gesichtspunkten aus gäbe es hier eine Fülle von Möglichkeiten zu sehr reizvollen Überlegungen; man denke etwa nur an die Plasmaschwingungen oder an die magnetischen Eigenschaften. R. Seeliger

---

A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. 312 Seiten mit 91 Abbildungen. Berlin 1941. J. Springer. Geb. RM. 28,50.

Der Physiker operiert gern mit sauberen Objekten, die sich einfach beschreiben lassen und der Rechnung zugänglich sind. Schon die Unvollkommenheiten eines Kristalls erschweren das Experiment und die Rechnung erheblich. Viel unvollkommener wird ein Kristall jedoch, wenn er plastisch verformt ist, da man ja weiß, daß die plastische Verformung eines Kristalls nicht homogen ist, sondern sich längs Gleitflächen vollzieht und die Bildung einer großen Anzahl von inneren Oberflächen und Unvollkommenheiten mit sich bringt. Deshalb ist die Abneigung des Physikers, sich mit den Problemen der Plastizität von Kristallen zu befassen, verständlich.

Das Gebiet der plastischen Verformung von Kristallen und von Kristallhaufwerken ist jedoch sowohl praktisch als auch theoretisch so ungemein wichtig, daß diese Ablehnung sich auf die Dauer nicht aufrechterhalten läßt. Heute sind wir so weit, daß über einige Fragen der Plastizität ziemlich gesicherte Vorstellungen bestehen und daß für andere Fragen solche Vorstellungen formuliert werden können. Diese Vorstellungen sind der rechnerischen Behandlung zugänglich.

Die Aufgabe, das so komplexe und in vielen Beziehungen noch in Gärung befindliche Gebiet der Plastizität im Zusammenhang mit möglichst gründlicher theoretischer Behandlung darzustellen, ist sehr schwer. Kochendörfer hat sich ihr im richtigen Augenblick unterzogen, wobei sehr vieles das Ergebnis seiner eigenen Forschungen oder der Forschungen der Schule U. Dehlinger ist. Wenn das theoretische Bild, das auf diese Weise entsteht, noch in vielen Teilen problematisch und unfertig ist, so ist es doch der erste zusammenhängende und konsequent durchgearbeitete Vorschlag einer quantitativen physikalischen Theorie der Kristallplastizität, der deshalb die Aufmerksamkeit eines jeden Physikers beanspruchen muß.

Entsprechend der Schwierigkeit des Gebietes genügt es nicht, das Buch von Kochendörfer zu lesen, man muß es studieren. Es ist nicht zu bezweifeln, daß diese Pionierarbeit die Forschung befruchten und zur fortschreitenden Klärung des so schwierigen Gebietes beitragen wird. Nur ein Verfasser, der, wie Kochendörfer, selbst in den letzten Jahren maßgebend auf diesem Gebiete gearbeitet hat, konnte es unternehmen, dieses Buch zu schreiben und die Plastizität der Kristalle erfolgreich darzustellen. Masing

---

Rupprecht Matthaei, Die Farbenlehre im Goethe-Nationalmuseum. Eine Darstellung des gesamten Nachlasses in Weimar mit der ersten vollständigen Bestandaufnahme. XIX u. 216 Seiten. Mit 60 Abbildungen u. 7 Tafeln. Jena 1941. Gustav Fischer. Geb. RM. 9,—.

Unter den vielen Büchern und Arbeiten, die über die Farbenforschung des größten deutschen Dichters geschrieben worden sind, findet sich wohl keine, die in so neutraler Weise versucht, das Gedankengut und die Arbeitsweise Goethes darzustellen wie das Buch von Matthaei.

Je nach Einstellung wird Goethe als Forscher entweder vollkommen abgelehnt, was besonders bei den Naturwissenschaftlern der Fall ist, oder über alle Maßen gelobt. Es ist ein besonderes Verdienst des Verfassers, wenn er gerade dem Naturwissenschaftler Sinn und Wege der Goetheschen Naturbetrachtung zeigt.

Goethe liebt nach seinen eigenen Worten „die Farbe in allen ihren Vorkommnissen und Bedeutungen zu bewundern". Er betrachtet sie nicht in der analytisch zergliederten Form des Physikers, sondern in einer, um die Worte Matthaeis zu gebrauchen, biologischen Art: „Goethes biologische Farblehre bewahrt die Naturwissenschaft vor der Verengung, die ihr von der quantifizierenden Physik her droht. Darin sehe ich ihre große historische Bedeutung und ihre Wirkung in die Gegenwart. Diese Überzeugung von der Fruchtbarkeit der Farbenlehre gerade für unsere Naturwissenschaft verpflichtet mich bei der neuen Darbietung der Farbenlehre nicht bei einem reinen Bericht stehenzubleiben. Die Frage nach dem Wahrheitsgehalt der Farbenlehre wird indessen nicht allein von dieser historisch-lebendigen Aufgabe her gestellt, sie muß angeschnitten werden um unseres Goethebildes willen und um des Wesens der Naturwissenschaft willen." Diese Sätze des Verfassers zeigen am besten Sinn und Inhalt des ganzen Buches.

Im einzelnen enthält es eine genaue Beschreibung der Farbenlehreabteilung im Goethe-Nationalmuseum und eine vollkommene Bestandsaufnahme des vom Verfasser mit großer Mühe und Liebe zusammengetragenen, von Goethe hinterlassenen Geräts zur Farbenlehre. Die Literatur aus Goethes Zeit, die Briefe, die ihm von Zeitgenossen über seine Farbenlehre zugekommen sind, sind ausführlich dargestellt.

Das Buch stellt für jeden, der es in die Hand bekommt, insbesondere auch für den Physiker eine wertvolle Bereicherung seines Kulturwissens dar und hilft auch ihm, in besonderer Weise Verständnis für die Arbeiten eines der Großen unseres Volkes zu gewinnen. H. Schober

M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. In: Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. Band 51, XII und 226 S. Mit 120 Abbildungen und 18 Tafeln. Dresden-Leipzig 1940. Theodor Steinkopff. Geb. RM. 16,50.

Die praktischen Bedürfnisse einer den modernen Erfahrungen angepaßten Darstellung des Gesamtgebietes der Farbenlehre könnten wohl kaum durch jemanden anders als Manfred Richter und seine beiden Mitarbeiter Ingeborg Schmidt und Albert Dresler besser gelöst werden.

Die Entwicklung der Lichttechnik hat zwangsweise auch eine Entwicklung der Farbmeßtechnik und der wissenschaftlichen physikalisch-physiologischen Farbenlehre nach sich gezogen. Die oft untereinander sehr abweichenden Begriffsnormungen und Definitionen wurden durch Richter erstmalig streng festgelegt und den Normungen der Deutschen Lichttechnischen Gesellschaft und der Internationalen Beleuchtungskommission angeglichen. Schon dies allein bedeutet einen grundlegenden Fortschritt, da damit alle Schwierigkeiten im Verständnis der verschiedenen Darstellungen der Farbenlehre und der Wirkungsweise der zugehörigen Apparate behoben werden. Wert und Erfolg der Farbmeßmethoden nach Ostwald, nach Detlevsen-Bloch, nach Luther usw. sind genau dargestellt.

Ausgehend von den physikalisch-physiologischen Gesetzen und Begriffen der additiven Farbenmischung, vom Begriff der Farbhelligkeit, der Grund- und Normalreize gelangt der Verfasser zu einer Darstellung der Maßkennzahlen für den Farbreiz und der zugehörigen Meßverfahren und Meßgeräte. Auch die empfindungsgemäße Farbänderung, die heterochrome Photometrie, die farbige Beleuchtung, die Pathologie des Farbensehens und die Farbentheorien sind weitgehend besprochen.

Kein Naturwissenschaftler, Physiologe oder Psychologe, der sich mit Problemen der Farbenlehre oder Farbmessung der Photometrie oder Lichttechnik beschäftigt, darf an diesem Buch vorübergehen. Es ist so verfaßt, daß jeder, auch der nicht physikalisch Gebildete, zumindest die grundsätzlichen Fragen, die darin behandelt werden, verstehen kann. Darüber hinaus bietet es aber auch dem farbenphysikalisch vorgebildeten Leser eine so vollständige Zusammenstellung des heutigen Wissensstandes, wie sie von keiner anderen Darstellung bisher erreicht wurde.

Herbert Schober

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Gr.-8°. XVI und 324 S. Mit 79 Abbildungen. 2., veränderte und ergänzte Auflage Dresden und Leipzig 1940. Th. Steinkopff. Geb. RM 12,—.

Ein kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie ist ohne Zweifel für den Studierenden der Physik von großem Interesse. Einerseits ist die Kenntnis der wichtigsten physikalisch-chemischen Tatsachen und Gedanken für den modernen Physiker dringend erwünscht, andererseits fehlt fast immer die Zeit zum Studium der umfangreichen Werke. Ulichs Buch kann vorbehaltlos empfohlen werden, wie es ja auch geradezu stürmisch abgesetzt worden ist. Klare Gliederung, knappe, prägnante Ausdrucksweise, vorzügliche Auswahl der gewählten Beispiele und wertvolle Hinweise auf die wichtigste Originalliteratur zeichnen es in gleicher Weise aus. Einen Überblick über den Inhalt geben am besten die Überschriften und Inhaltsangaben der vier Hauptkapitel: I. Eigenschaften der stofflichen Zustände (Idealgase, Festkörper, Flüssigkeiten, Lösungen, Grenzflächen); II. Chemische Energetik und Gleichgewichtslehre (Allgemeine Energetik, Homogene und heterogene Gleichgewichte, Phasengesetz, Lösungs- und Elektrolytgleichgewichte, EM-Kräfte, Elektrolyse, Photochemie); III. Chemische Kinetik (in homogenen und heterogenen Systemen, Ionenleitfähigkeit, Hemmungen von Elektrodenvorgängen); IV. Chemische Kräfte und Aufbau der Materie (Atomkern und -hülle, polare und unpolare Bindung, zwischenmolekulare Kräfte). Das Buch gibt tatsächlich einen durchaus charakteristischen Eindruck von den wichtigsten Grundlehren der physikalischen Chemie und ihren Anwendungen. Schon aus diesem Grunde wird eine Durchsicht auch für den fertigen Physiker und für den akademischen Lehrer der Physik interessant sein, für den letztgenannten aber auch noch von

einem anderen Gesichtspunkt aus. Die Kürze dieses Lehrbuches wird nämlich zu einem erheblichen Teile dadurch erreicht, daß gewisse physikalische Grundlagen — im Gegensatz zu längeren physikalisch-chemischen Lehrbüchern — vorausgesetzt werden, z. B. unter anderem ein gutes Verständnis des II. Hauptsatzes. Für den akademischen Lehrer der physikalischen Chemie ist die Frage, auf welche physikalischen Kenntnisse er beim Durchschnitt seiner Hörer zuverlässig rechnen kann, oft schwierig. Die Haltung des Ulichschen Buches zeigt jedenfalls klar, was sich der Physikochemiker von seinen Hörern an Physik wünscht und kann auch in dieser Hinsicht nur begrüßt werden. L. Ebert

S. Valentiner, Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft. Gr.-8°. VI und 128 Seiten. Mit 45 Figuren. Braunschweig 1940. Friedr. Vieweg u. Sohn. Geh. RM 8,50, geb. RM 10,—.

Nach dem Vorwort des Verfassers will das vorliegende Heft jungen Ingenieuren und Studenten Anleitung für ein tieferes Eindringen in die physikalischen Grundlagen der Wärmetechnik geben und besonders auf die in einer entwickelten Wärmewirtschaft nötigen Meßverfahren und Meßgeräte hinweisen. Darüber hinaus soll diese Einführung so weit gehen, um in vielen Fällen selbst schon für die Beurteilung und Durchführung der wärmetechnischen Überwachung eines Betriebes zu genügen. Besonderen Wert hat der Verfasser auf die Herausarbeitung zuverlässiger Grundbegriffe gelegt. Einen kurzen Überblick über das behandelte Gebiet vermitteln am besten die Überschriften der einzelnen Kapitel, die deshalb hier wörtlich angeführt seien: 1. Temperaturmessung, 2. Spezifische Wärme und Wärmeübergang, 3. Das Verhalten der Gase und Dämpfe, 4. Strömen von Gasen und Dämpfen, Mengenmessung, 5. Feuerungstechnik.

Außer den Grundgesetzen und experimentellen Grundtatsachen werden in den einzelnen erwähnten Kapiteln die wichtigsten Verfahren und Meßgeräte, unter Umständen auch spezielle Meßgeräte der Praxis kurz erläutert. Dem selbstgesteckten Ziel kommt der Verfasser wohl in Kapitel 1 und 4 am nächsten. Kapitel 1 (Temperaturmessung) gibt einen guten, wenn auch kurzen Überblick über das Gebiet der Thermometrie und die thermometrische Meßtechnik. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den wichtigsten Strömungsvorgängen der Wärmetechnik: Allgemeine Strömungsgesetze, Drosselung (Düsen und Blenden), Ausströmen von Gasen und die wichtigsten Geräte zur Mengenmessung. Das thermodynamische Verhalten der Gase und Dämpfe wird im 3. Kapitel gestreift, und zwar das ideale Gasgesetz, die wichtigsten Zustandsänderungen der Gase einschließlich des Carnot-Prozesses, die Zustandsgrößen des Wasserdampfes als Beispiel eines realen Gases, Mollier-Diagramme und schließlich die Messung der Feuchte. Auch das Schlußkapitel über Feuerungstechnik vermittelt bei seiner Kürze einen ziemlich weiten Überblick: Technische Brennstoffe, Heizwert, Verbrennungstemperatur, Rauchgasuntersuchungen usw. Am wenigsten gelungen ist wohl das Kapitel über die spezifische Wärme und den Wärmeübergang, dessen Behandlung sehr unbefriedigend ist (die ältere Bezeichnung „äußere Wärmeleitzahl" für eine so komplexe Größe wie die Wärmeübergangszahl dürfte nun wirklich nicht mehr gebraucht werden). Moderner dargestellt ist die Wärmestrahlung. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der vorliegende kleine Band eine recht anregende Einführung in die physikalischen Grundlagen einiger wichtiger Probleme der Wärmetechnik gibt. Seine Grenzen liegen in dem zu weit gespannten Ziel des Verfassers; innerhalb des beschränkten Raumes muß die Darstellung mancher Kapitel zwangsläufig viel zu kurz sein, so daß zuweilen gesagt wird, oder die Auswahl der behandelten Teilfragen bzw. Geräte ist zu willkürlich und wird darum manchmal sehr anfechtbar. W. Fritz.

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Universität Straßburg Dr. Ludwig Holleck (bisher in Freiburg i. Br.) für physikalische Chemie, an der Universität Berlin Dr. Rudolf Weidenhagen für organische Chemie, an der Universität Heidelberg Dr. Helmut Spingler für physikalische Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Erlangen Dr. Rudolf Hilsch zum ord. Professor für Experimentalphysik an derselben Hochschule, der außerplanmäßige Professor an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Max Boedius zum a. o. Professor für die Sondergebiete der organischen Chemie ebenda, der Dozent für organische Chemie an der Universität Göttingen Dr. Rudolf Grewe zum a. o. Professor an der Universität Straßburg, der außerplanmäßige Professor für technische Chemie an der Universität Marburg Dr. Ferdinand Reiff in gleicher Eigenschaft an der Universität Berlin, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Frankfurt/Main Dr. Wilhelm Jander in gleicher Eigenschaft an der Universität Straßburg, der Dozent an der Universität Würzburg Dr. Wilhelm Franke zum a. o. Professor für organisch-chemische Technologie daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Hamburg Dr. Hans Petersson zum ord. Professor für Mathematik an der Universität Straßburg.

Gestorben: Der ord. Professor der chemischen Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien Dr. Wolf Johannes Müller.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany